

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/001223

International filing date: 04 February 2005 (04.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: IT
Number: MI2004A000299
Filing date: 23 February 2004 (23.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 07 April 2005 (07.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PCT/EP200 5/ 00 1 2 2 3



15 MAR 2005

Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2

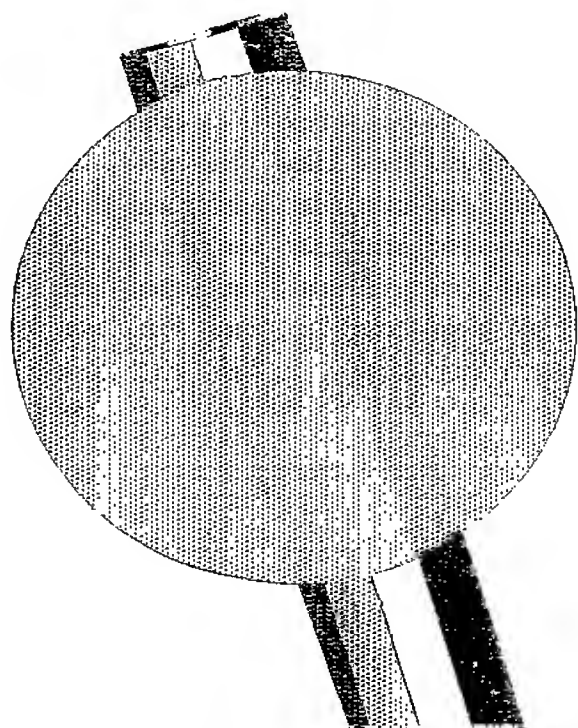


**Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:
INVENZIONE INDUSTRIALE N. MI 2004 A 000299**

Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopra specificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.

07 MAR. 2005

Roma, li.....



IL FUNZIONARIO

Giampietro Carlotto

MODULO A (1/2)

AL MINISTERO DELLE ATTIVITA' PRODUTTIVE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI (U.I.B.M.)

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE N° **MI 2004 A 0 0 0 2 9 9**

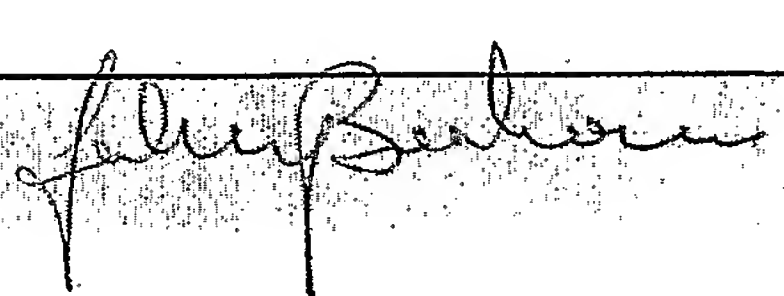
A. RICHIEDENTE/I

COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	A1	POLIMERI EUROPA S.p.A.		
NATURA GIURIDICA (PF / PG)	A2	PG	COD.FISCALE PARTITA IVA	A3 01768800748
INDIRIZZO COMPLETO	A4	BRINDISI - Via E. Fermi, 4		
COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	A1			
NATURA GIURIDICA (PF / PG)	A2		COD.FISCALE PARTITA IVA	A3
INDIRIZZO COMPLETO	A4			
B. RECAPITO OBBLIGATORIO IN MANCANZA DI MANDATARIO	B0	(D = DOMICILIO ELETTIVO, R = RAPPRESENTANTE)		
COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	B1			
INDIRIZZO	B2			
CAP/ LOCALITÀ/PROVINCIA	B3			
C. TITOLO	C1	PROCESSO E CATALIZZATORI PER LA PRODUZIONE DI ALCANI LINEARI		

D. INVENTORE/I DESIGNATO/I (DA INDICARE ANCHE SE L'INVENTORE COINCIDE CON IL RICHIEDENTE)

COGNOME E NOME	D1	DALLORO Leonardo
NAZIONALITÀ	D2	
COGNOME E NOME	D1	CESANA Alberto
NAZIONALITÀ	D2	
COGNOME E NOME	D1	BUZZONI Roberto
NAZIONALITÀ	D2	
COGNOME E NOME	D1	RIVETTI Franco
NAZIONALITÀ	D2	

E. CLASSE PROPOSTA	SEZIONE	CLASSE	SOTTOCLASSE	GRUPPO	SOTTOGRUPPO
	E1 C	E2 07	E3 C	E4	E5

F. PRIORITA'					
DERIVANTE DA PRECEDENTE DEPOSITO ESEGUITO ALL'ESTERO					
STATO O ORGANIZZAZIONE	F1		TIPO	F2	
NUMERO DOMANDA	F3		DATA DEPOSITO	F4	
STATO O ORGANIZZAZIONE	F1		TIPO	F2	
NUMERO DOMANDA	F3		DATA DEPOSITO	F4	
G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICROORGANISMI	G1				
FIRMA DEL / DEI RICHIEDENTE / I	Il Mandatario Ing. Salvatore BORDONARO 				

MODULO A (2/2)

I. MANDATARIO DEL RICHIEDENTE PRESSO L'UIBM

LA/E SOTTOINDICATA/E PERSONA/E HA/HANNO ASSUNTO IL MANDATO A RAPPRESENTARE IL TITOLARE DELLA PRESENTE DOMANDA INNANZI ALL'UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI CON L'INCARICO DI EFFETTUARE TUTTI GLI ATTI AD ESSA CONNESSI, CONSAPEVOLE/I DELLE SANZIONI PREVISTE DALL'ART.76 DEL D.P.R. 28/12/2000 N.455.

NUMERO ISCRIZIONE ALBO E NOME;	I1	445 BM BORDONARO Salvatore; 495 BM CAVALIERE Giambattista; 566 BM CIONI Paolo;
DENOMINAZIONE STUDIO	I2	ENITECNOLOGIE SpA
INDIRIZZO	I3	Via F. Maritano, 26
CAP/ LOCALITÀ/PROVINCIA	I4	20097 - SAN DONATO MILANESE (MI)
L. ANNOTAZIONI SPECIALI	L1	

M. DOCUMENTAZIONE ALLEGATA O CON RISERVA DI PRESENTAZIONE

TIPO DOCUMENTO	N. Es. ALL.	N. Es. RIS.	N. PAG. PER ESEMPLARE
PROSPETTO A, DESCRIZ., RIVENDICAZ.	1		69
DISEGNI (OBBLIGATORI SE CITATI IN DESCRIZIONE)	0		00
DESIGNAZIONE D'INVENTORE	1		
DOCUMENTI DI PRIORITÀ CON TRADUZIONE IN ITALIANO	0		
AUTORIZZAZIONE O ATTO DI CESSIONE	0		

	(SI/NO)
LETTERA D'INCARICO	
PROCURA GENERALE	
RIFERIMENTO A PROCURA GENERALE	SI

IMPORTO VERSATO ESPRESSO IN LETTERE

ATTESTATI DI VERSAMENTO	Euro	QUATTROCENTOSETTANTADUE/56
FOGLIO AGGIUNTIVO PER I SEGUENTI PARAGRAFI (BARRARE I PRESCELTI) DEL PRESENTE ATTO SI CHIEDE COPIA AUTENTICA? (SI/NO)	A	D F
SI CONCEDE ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO? (SI/NO)	SI	
	NO	
DATA DI COMPILAZIONE	20/02/2004	

FIRMA DEL/DEI RICHIEDENTE/I

Il Mandatario Ing. Salvatore BORDONARO

Salvatore Bordonaro

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA	MI 2004 A 0 0 0 2 9 9	
C.C.I.A.A. DI	MILANO	COD. 15
IN DATA	23 FEB. 2004	, IL/I RICHIEDENTE/I SOPRAINDICATO/I HA/HANNO PRESENTATO A ME SOTTOSCRITTO
LA PRESENTE DOMANDA, CORREDATA DI N.	cc	FOGLI AGGIUNTIVI, PER LA CONCESSIONE DEL BREVETTO SOPRA RIPORTATO.
N. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE		
IL DEPOSITANTE		UFFICIALE ROGANTE CORTONESI MAURIZIO

PROSPETTO MODULO A
DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE

NUMERO DI DOMANDA:

MI 2004 A 0 0 0 2 9 9

DATA DI DEPOSITO:

23 FEB. 2004

A. RICHIEDENTE/I COGNOME E NOME o DENOMINAZIONE, RESIDENZA o STATO ;
POLIMERI EUROPA S.p.A. - BRINDISI Via E. Fermi, 4

C. TITOLO

PROCESSO E CATALIZZATORI PER LA PRODUZIONE DI ALCANI LINEARI

SEZIONE

CLASSE

SOTTOCLASSE

GRUPPO

SOTTOGRUPPO

E. CLASSE PROPOSTA

C

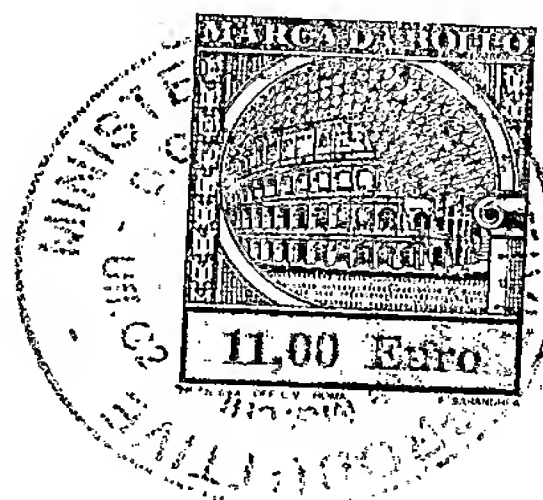
07

C

O. RIASSUNTO

L'invenzione riguarda un processo per la produzione di alcani lineari, contenenti meno di 6 atomi di carbonio, da una miscela comprendente uno o più idrocarburi contenenti almeno 6 atomi di carbonio.

Il processo utilizza una composizione catalitica comprendente particolari combinazioni di una zeolite di tipo Y, almeno un elemento scelto tra Zn, Mo, Cu, Ga, In, W, Ta, Zr, Ti, metalli del gruppo VIII, ed eventualmente uno o più lantanidi.



P. DISEGNO PRINCIPALE

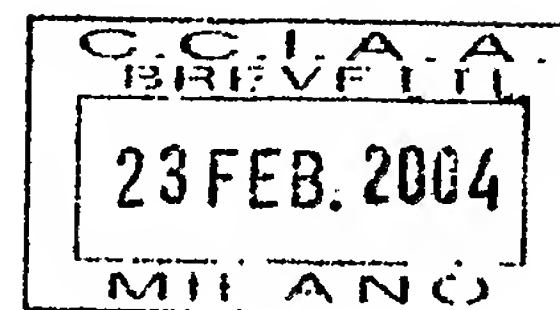
FIRMA DEL / DEI
RICHIEDENTE / I

Il Mandatario Ing. Salvatore BORDONARO

PROCESSO E CATALIZZATORI PER LA PRODUZIONE DI ALCANI
LINEARI

POLIMERI EUROPA S.p.A. - Via E. Fermi, 4 - BRINDISI

Descrizione



La presente invenzione riguarda un processo per la produzione di alcani lineari contenenti meno di 6 atomi di carbonio che comprende porre a contatto una miscela comprendente uno o più idrocarburi contenenti almeno 6 atomi di carbonio con una opportuna composizione catalitica contenente uno o più metalli e una zeolite di tipo Y.

Le miscele che possono essere sottoposte al processo della presente invenzione sono ad esempio miscele comprendenti uno o più idrocarburi C6+ scelti tra alcani, alcheni con una o più insaturazioni, aromatici. In particolare queste miscele possono essere frazioni da olio minerale, frazioni da impianti di conversione termica o catalitica, e frazioni derivanti da queste per idrogenazione.

MI 2004 A 0 0 0 2 9 9

Sono molto comuni nell'industria petrolchimica miscele di idrocarburi ricche di componenti aromatici: fra queste possono essere citate, come esempio, quelle derivanti da steam-cracking di virgin nafta a olefine o quelle conseguenti a trattamenti di reforming di frazioni petrolifere.

AB

I composti aromatici a basso peso molecolare (<9 atomi di carbonio) che possono essere ricavati da queste miscele hanno importanti impieghi come intermedi chimici e come componenti di carburanti per autoveicoli. Per i componenti di queste miscele a medio peso molecolare (fino a 12 atomi di carbonio) gli impieghi come intermedi chimici e carburanti sono più moderati, ma pur tuttavia economicamente importanti. I componenti a più elevato peso molecolare hanno gli impieghi meno vantaggiosi e la loro destinazione prevalente è quella a combustibile di bassa valorizzazione.

La quota di composti aromatici che trovano impiego come costituente delle benzine è destinata a diminuire nel tempo. Per ragioni ambientali infatti la legislazione in Europa e in molte altre nazioni del mondo tende a diminuire progressivamente il contenuto di aromatici nelle benzine e si verrà pertanto a creare un notevole eccesso di produzione di aromatici a 7 e ad 8 atomi di carbonio, che non troverà facilmente una collocazione sul mercato chimico e in un futuro non troppo lontano è prevedibile una significativa perdita di valorizzazione di queste frazioni.

Per le frazioni con più elevato peso molecolare medio la valorizzazione commerciale è bassa già attualmente, infatti, a parte rare eccezioni di miscele a moderato

183

contenuto di asfalteni, si posizionano al livello dell'olio combustibile.

In particolare miscele contenenti idrocarburi di diversa struttura chimica per le quali è attualmente sentita la necessità di trovare sfruttamenti alternativi sono quelle derivanti dalla cosiddette benzine di cracking e di reforming residue. Queste frazioni idrocarburiche derivano dalla benzina di cracking (anche detta pyrolysis gasoline o pygas) o dalla benzina di reforming dopo che ne sono stati separati almeno parzialmente i componenti più pregiati, come il benzene, il toluene e gli xileni. La benzina di cracking / reforming residua non ha una composizione fissa, anche perché miscele di diversa origine possono essere riunite in proporzioni variabili. Dal punto di vista dei componenti va precisato che benzene, toluene e xileni sono comunque presenti in queste miscele, perché il processo di separazione precedente non è mai totale, i principali componenti inoltre presenti sono idrocarburi alifatici di varia struttura con 7-9 atomi di carbonio, etilbenzene e altri alchil-benzeni con 9-12 atomi di carbonio, stirene e metil-stireni, metil-ciclopentadiene, diciclopentadiene e vari codimeri del ciclopentadiene e del metil-ciclopentadiene a partire da 9 atomi di carbonio (per esempio nel caso del codimero fra ciclopentadiene e

B

butadiene) fino a 15 atomi di carbonio (per esempio nel caso di codimeri fra metil-stirene e metil-ciclopentadiene), indene e metil-indeni, naftalene e metil-naftaleni. In miscele di questo tipo sono quindi presenti legami carbonio - carbonio prevalentemente di tipo aromatico, ma sono presenti legami di tipo alifatico, olefinico e dienico, prevalentemente con strutture cicliche.

Frazioni contenenti alcani e/o alcheni con una o più insaturazioni per le quali è sentita la necessità di trovare sfruttamenti alternativi possono derivare direttamente dal frazionamento dell'olio minerale grezzo, ma ai fini della presente invenzione sono ritenute preferenziali quelle miscele che derivano da altre lavorazioni e che in qualità di sottoprodotti hanno una scarsa valorizzazione commerciale. Miscele di idrocarburi di particolare interesse sono quelle che non richiedono alcun ulteriore intervento preliminare di natura chimica o chimico-fisica, ad esempio le cere paraffiniche residue dai trattamenti di dewaxing dei lubrificanti, ma possono essere ben utilizzate anche miscele che possono essere ottenute con trattamenti noti, relativamente semplici e largamente applicati, come ad esempio le frazioni nafteniche che derivano dall'idrogenazione di miscele di idrocarburi aromatici.



B

Relativamente a possibili sfruttamenti di alcuni tagli idrocarburi sopra descritti, nello stato della tecnica sono noti processi di conversione di frazioni di oli minerali comprendenti alcani ciclici e aromatici in alcani non ciclici ramificati.

Ad esempio in US 5831139 viene descritto un procedimento per la produzione di carburanti alifatici da nafta ad alto punto di ebollizione. La nafta viene sottoposta ad idrogenazione, in un primo stadio, per trasformare i composti aromatici in alcani ciclici. Dopo l'idrogenazione in una seconda fase viene effettuata la sintesi di isoparaffine. Con questo procedimento vengono prodotti componenti di benzina alifatici tramite apertura dell'anello e sintesi di isoparaffine, il più possibile ramificate, senza diminuzione del numero di atomi di carbonio rispetto agli idrocarburi che vengono caricati. Il numero di ottano del prodotto deve essere infatti alto.

In US 5334792, come nel precedente US 5831139, viene descritto un procedimento di apertura dell'anello per composti aromatici e cicloalifatici. Questo stadio di apertura è seguito da uno stadio di isomerizzazione. Anche in questo caso si producono isoalcani senza riduzione del numero di atomi di carbonio rispetto agli idrocarburi di partenza.

113

È anche noto convertire, mediante apertura di anello, frazioni contenenti nafteni in carburanti diesel. Un processo di questo tipo è ad esempio descritto in WO 97/09288. Anche in questo caso si producono alcani senza diminuzione del numero di atomi di carbonio rispetto agli idrocarburi che vengono caricati. Il numero di cetano del prodotto deve essere il più alto possibile.

I procedimenti dello stato della tecnica quindi sono mirati a trasformare i composti aromatici o cicloalifatici in isoalcani o in alcani ad elevato numero di atomi di carbonio, adatti per carburanti diesel, cioè le trasformazioni avvengono senza sostanziale variazione del numero di atomi di carbonio.

È oggetto della presente invenzione un processo che permette di trasformare miscele idrocarburiche derivanti da olio minerale, tramite reazione catalizzata di hydrocracking, in alcani lineari di minor peso molecolare, in particolare alcani lineari contenenti meno di 6 atomi di carbonio, che sono un'eccellente carica per impianti di steam-cracking.

In WO 01/27223 viene rivendicato a questo scopo l'uso di zeoliti con Spaciousness Index inferiore a 20, scambiate con metalli idrogenanti. La zeolite preferita risulta essere la ZSM-5 scambiata con palladio.

B

Utilizzando questo catalizzatore si ottiene conversione completa di cariche modello (toluene, cicloesano o pseudocumene) con una distribuzione dei prodotti di reazione che va dal metano ai butani. Fra gli alcani si forma circa il 5% di metano, un composto che nel successivo trattamento di steam-cracking della miscela ottenuta con il procedimento indicato non fornisce alcuna resa a olefine. In WO 01/27223 si mostra che le zeoliti a grandi pori, come la zeolite Y (S.I. = 21) non sono utilizzabili in questa reazione perché la loro attività catalitica decade velocemente. Infatti dopo solo 8 ore di vita la conversione, utilizzando la zeolite Y in forma acida, passa dal 100% al 74%. Al contrario la vita della zeolite ZSM-5/Pd risulta essere di almeno 10 ore.

Nella domanda di brevetto italiana MI2003A000347 viene descritto un processo per la conversione di miscele contenenti composti aromatici in alcani lineari che utilizza una composizione catalitica contenente almeno un lantanide, almeno un metallo del gruppo VIII e una zeolite di tipo Y.

È stato ora trovato che utilizzando composizioni catalitiche contenenti una zeolite di tipo Y in miscela con opportuni elementi si possono produrre alcani lineari a basso peso molecolare, in particolare alcani lineari contenenti meno di 6 atomi di carbonio, da miscele

comprendenti uno o più idrocarburi la cui struttura contenga almeno 6 atomi di carbonio.

È quindi oggetto della presente invenzione un processo per la produzione di alcani lineari contenenti meno di 6 atomi di carbonio che comprende porre a contatto una miscela comprendente uno o più idrocarburi contenenti almeno 6 atomi di carbonio con una composizione catalitica comprendente :

a) almeno un elemento Me scelto tra Zn, Mo, Cu, Ga, In, W, Ta, Zr, Ti, i metalli del gruppo VIII Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt,

b) una zeolite scelta tra zeolite Y e zeolite Y modificata per parziale o totale sostituzione del Si con Ti o Ge e/o parziale o totale sostituzione dell'alluminio con Fe, Ga o B,

escluso il caso in cui la composizione catalitica comprenda almeno un lantanide, almeno un metallo appartenente al gruppo VIII e una zeolite scelta tra zeolite Y e zeolite Y modificata per parziale o totale sostituzione del Si con Ti o Ge e/o parziale o totale sostituzione dell'alluminio con Fe, Ga o B, quando la miscela che viene trattata è una miscela contenente composti aromatici.

Il processo della presente invenzione permette di ottenere n-alcani con un numero di atomi di carbonio



B

inferiore rispetto a quello dell'idrocarburo alimentato.

In particolare si ottengono prevalentemente alcani lineari contenenti da 2 a 5 atomi di carbonio.

La carica idrocarburea può essere di varia natura e i prodotti risultanti costituiscono un'ottima alimentazione per impianti di steam-cracking, dove subiscono la trasformazione in olefine, principalmente etilene e propilene. Utilizzando queste composizioni catalitiche si ottengono ottimi risultati in termini di attività e di vita del catalizzatore.

Le miscele che possono essere sottoposte al processo della presente invenzione sono miscele che comprendono uno o più idrocarburi, la cui struttura contiene almeno 6 atomi di carbonio, scelti tra aromatici, alcani o alcheni con una o più insaturazioni. Gli aromatici possono contenere più anelli benzenici condensati.

Preferibilmente si utilizzano miscele contenenti aromatici o miscele contenenti uno o più alcani a catena aperta o a struttura ciclica e/o alcheni con una o più insaturazioni a catena aperta o struttura ciclica, eventualmente in miscela con aromatici.

Per le miscele contenenti aromatici vengono utilizzate composizioni catalitiche comprendenti:

(a) almeno un elemento Me scelto tra Zn, Mo, Cu, Ga, In, W, Ta, Zr, Ti, i metalli appartenenti al gruppo VIII,

B

(b) una zeolite scelta tra zeolite Y e zeolite Y modificata per parziale o totale sostituzione del Si con Ti o Ge e/o parziale o totale sostituzione dell'alluminio con Fe, Ga o B,

escluso il caso in cui la composizione catalitica comprenda almeno un lantanide, almeno un metallo appartenente al gruppo VIII e una zeolite scelta tra zeolite Y e zeolite Y modificata.

Con zeolite Y modificata si intende sempre in questa descrizione una zeolite Y modificata per parziale o totale sostituzione del Si con Ti o Ge e/o parziale o totale sostituzione dell'alluminio con Fe, Ga o B.

In particolare le miscele contenenti aromatici possono essere trattate con composizioni catalitiche che consistono essenzialmente di:

(a) almeno un elemento Me scelto tra Zn, Mo, Cu, Ga, In, W, Ta, Zr e Ti, metalli del gruppo VIII,

(b) una zeolite scelta tra zeolite Y e zeolite Y modificata.

Secondo un aspetto dell'invenzione possono essere utilizzate composizioni catalitiche che contengano additionally uno o più lantanidi.

È quindi un altro aspetto della presente invenzione un processo per la produzione di alcani lineari contenenti meno di 6 atomi di carbonio che comprende porre a

B

contatto una miscela comprendente uno o più idrocarburi contenenti almeno 6 atomi di carbonio con una composizione catalitica comprendente:

a) almeno un elemento Me scelto tra Zn, Mo, Cu, Ga, In, W, Ta, Zr, Ti, metalli del gruppo VIII Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt,

b) una zeolite scelta tra zeolite Y e zeolite Y modificata per parziale o totale sostituzione del Si con Ti o Ge e/o parziale o totale sostituzione dell'alluminio con Fe, Ga o B,

c) uno o più lantanidi,

escluso il caso in cui la composizione catalitica comprenda almeno un lantanide, almeno un metallo appartenente al gruppo VIII e una zeolite scelta tra zeolite Y e zeolite Y modificata, quando la miscela che viene trattata è una miscela contenente composti aromatici.

Nel caso di miscele contenenti aromatici possono essere ben utilizzate composizioni contenenti:

a) almeno un elemento Me scelto tra Zn, Mo, Cu, Ga, In, W, Ta, Zr e Ti,

b) una zeolite scelta tra zeolite Y e zeolite Y modificata per parziale o totale sostituzione del Si con Ti o Ge e/o parziale o totale sostituzione dell'alluminio con Fe, Ga o B,

c) uno o più lantanidi

escluso il caso in cui la composizione catalitica comprenda almeno un lantanide, almeno un metallo appartenente al gruppo VIII e una zeolite scelta tra zeolite Y e zeolite Y modificata.

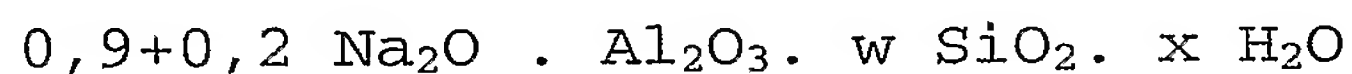
In particolare le miscele contenenti aromatici possono essere convertite utilizzando composizioni catalitiche che consistono essenzialmente di:

a) almeno un elemento Me scelto tra Zn, Mo, Cu, Ga, In, W, Ta, Zr, Ti,

b) una zeolite scelta tra zeolite Y e zeolite modificata per parziale o totale sostituzione del Si con Ti o Ge e/o parziale o totale sostituzione dell'alluminio con Fe, Ga o B,

c) uno o più lantanidi.

La zeolite Y è descritta per la prima volta in US 3130007, e ha la formula seguente espressa in termini di moli di ossidi



dove w ha un valore maggiore di 3 fino a circa 6 e x può essere un valore fino a circa 9. La sua preparazione è descritta ad esempio anche in "Verified Synthesis of Zeolitic materials" H. Robson Editor, Elsevier, second revised edition 2001, mentre i trattamenti post-sintesi a cui la zeolite Y può essere sottoposta, tra cui quelli di

13

dealluminazione, sono descritti in "Introduction to Zeolite Science and Practice" capitolo 5, H.van Bekkum et al.Editors, Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 58, Elsevier. Nelle composizioni della presente invenzione possono essere utilizzate zeoliti Y con un rapporto molare $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ compreso tra 3 e 400.

Sono ben utilizzabili nel processo della presente invenzione anche le modificazioni della zeolite Y ottenute per parziale o totale sostituzione isomorfa dell'alluminio della zeolite con Fe, Ga o B, e/o parziale o totale sostituzione del Si con Ti o Ge. Queste modificazioni della zeolite Y possono essere ad esempio preparate sostituendo nel processo di sintesi della zeolite Y descritto in US 3130007 parte delle fonti di silicio e/o alluminio con fonti di Fe, Ga, B, Ti e/o Ge. La zeolite Y in cui il Ge ha totalmente sostituito il Si è descritta in R.M.Barrer et al. J.Chem.Soc., 195-208 (1959) e in G.M. Johnson, Microporous and Mesoporous Material, 31, 195-204 (1999); la zeolite Y in cui Si e Al sono stati completamente sostituiti da Ge e Ga sono descritte in Barrer, J.Chem.Soc, 195-208 (1959).

Preferibilmente la composizione catalitica della presente invenzione contiene la zeolite in forma parzialmente acida, ossia parte dei siti cationici presenti nella zeolite è occupata da ioni idrogeno.

È un aspetto particolarmente preferito utilizzare la zeolite Y. Nella zeolite Y il rapporto molare tra ossido di silicio e ossido di alluminio è preferibilmente compreso tra 5 e 50.

Per quanto riguarda l'elemento Me preferibilmente si utilizzano le composizioni contenenti Pt, Pd, Ti, Mo, Zn, Cu o Ni. Tra i metalli del gruppo VIII preferibilmente si utilizza Pd. Le miscele di elementi preferibilmente utilizzate sono scelte tra Pd/Ti, Zn/Mo, Cu/Zn e Ni/Mo.

L'elemento Me può essere presente nella composizione catalitica in forma di ossido, di ione, di metallo, di solfuro o può essere presente una miscela di queste forme. In particolare gli elementi Zn, Mo, Cu, Ga, In, W, Ta, Zr, Ti, sono presenti prevalentemente in forma di ossidi, gli elementi del gruppo VIII sono presenti prevalentemente in forma di metallo.

Quando Me è un elemento scelto tra Zn, Mo, Cu, Ga, In, W, Ta, Zr, Ti, la quantità di Me, espressa come elemento, può variare tra 0,1 e 50% in peso, preferibilmente tra 0,5 e 30% in peso rispetto al peso totale della composizione catalitica.

Quando Me è un elemento scelto fra i metalli del gruppo VIII la quantità di Me, espressa come elemento, può variare tra 0,001 e 10% in peso, preferibilmente tra 0,1

113

e 5% in peso rispetto al peso totale della composizione catalitica.

Quando presente, l'elemento appartenente al gruppo dei lantanidi che viene preferibilmente utilizzato è il lantanio.

Il lantanide, o i lantanidi, presenti nella composizione catalitica possono essere in forma di ossido o di ione o può essere presente una miscela di queste forme. La quantità di lantanide, o di lantanidi, espressa come elemento, può variare tra 0,5 e 20% in peso, preferibilmente tra 1 e 15% in peso, rispetto al peso totale della composizione catalitica.

Le composizioni catalitiche della presente invenzione vengono preparate introducendo l'elemento Me mediante le tecniche di scambio ionico o impregnazione.

Nel caso l'elemento Me venga introdotto per scambio ionico si tratta la zeolite, preferibilmente in forma acida, con una soluzione acquosa di un sale dell'elemento Me. Ad esempio nel caso dei metalli del gruppo VIII si può utilizzare una soluzione acquosa di concentrazione 0,01-0,5 M, preferibilmente 0,01-0,1 M, di un corrispondente complesso. Per il palladio si può ad esempio utilizzare $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$.

Il campione risultante dallo scambio ionico, dopo opportuni lavaggi, viene essiccato e quindi calcinato ad una temperatura compresa tra 400 e 600°C per 1-10 ore.

Nel caso l'elemento Me venga introdotto per impregnazione si opera con la tecnica nota della impregnazione a bagnatura incipiente (wet imbibition), in cui il volume di soluzione contenente un sale dell'elemento Me corrisponde al volume dei pori della zeolite, e quindi si essicca e calcina come nel caso dello scambio ionico.

Anche in questo caso si utilizza una soluzione acquosa di un sale dell'elemento Me, preferibilmente con un anione che non lasci residui nel prodotto finale, per esempio un nitrato o un acetato decomponibili per calcinazione. Nel caso in cui la quantità di elemento Me da introdurre sia elevata, il sale da aggiungere viene ripartito e si effettuano diverse impregnazioni, intervallate da una fase di essiccamento. L'essiccamento viene effettuato mediante riscaldamento del campione e, per facilitare l'evaporazione del solvente, può essere opzionalmente utilizzato il vuoto od un flusso di gas.

A causa della calcinazione si può avere una trasformazione almeno parziale dello ione di elemento Me nel corrispondente ossido.

L'impregnazione è la tecnica che viene preferibilmente utilizzata per introdurre l'elemento Me.



13

Nelle composizioni catalitiche in cui è richiesto introdurre di più di un elemento Me scelto tra Zn, Mo, Cu, Ga, In, W, Ta, Zr, Ti e i metalli del gruppo VIII sulla zeolite, preferibilmente in forma acida, si può procedere operando l'introduzione degli elementi separatamente o contemporaneamente. Nel primo caso la calcinazione tra lo stadio di introduzione di un primo elemento e lo stadio di introduzione di un secondo elemento è facoltativa; nel caso questa calcinazione non venisse effettuata, la parziale trasformazione degli ioni nei corrispondenti ossidi si verificherà contemporaneamente durante la calcinazione realizzata al termine del secondo stadio.

Secondo la tecnica preferita l'introduzione di più elementi viene effettuata contemporaneamente e si impiegano a questo scopo soluzioni acquose contenenti detti elementi nel desiderato rapporto atomico.

Quando la composizione catalitica prevede l'introduzione di un lantanide si può utilizzare una qualsiasi delle tecniche note, come lo scambio allo stato solido con sale di lantanide, lo scambio ionico in soluzione acquosa o l'impregnazione.

Preferibilmente si utilizza lo scambio ionico o l'impregnazione.

113

Nel primo caso si tratta la zeolite, preferibilmente in forma acida od ammonica, con una soluzione acquosa di un sale di lantanio avente una concentrazione che può variare tra 0,01 e 1,0 M, preferibilmente tra 0,01 e 0,5 M. Ad esempio può essere utilizzata una soluzione acquosa nei limiti di concentrazione sopraindicati del nitrato, citrato, acetato, cloruro o solfato di lantanio, a riflusso per 1-24 ore. Il campione risultante dallo scambio ionico, dopo opportuni lavaggi con acqua distillata, viene essiccato e quindi calcinato ad una temperatura compresa tra 400 e 600°C per 1-10 ore.

Nel caso il lantanide venga introdotto per impregnazione si opera con la tecnica nota dell'impregnazione a bagnatura incipiente (wet imbibition) e quindi si essicca e calcina come nel caso dello scambio ionico.

A causa della calcinazione si avrà una trasformazione almeno parziale dello ione di lantanide nel corrispondente ossido.

Lo scambio ionico è la tecnica che viene preferibilmente utilizzata per introdurre il lantanide.

Le composizioni catalitiche della presente invenzione che contengono uno o più lantanidi e uno o più elementi Me possono essere preparate utilizzando una miscela di composti di questi elementi e una qualsiasi delle tecniche sopra descritte.

AB

Preferibilmente queste composizioni catalitiche vengono preparate introducendo sulla zeolite prima il lantanide e quindi l'elemento Me. La zeolite utilizzata nella preparazione è preferibilmente in forma acida. Nel caso queste composizioni catalitiche contengano più di un lantanide oppure più di un elemento Me, nella loro preparazione si utilizzerà una miscela di composti di questi elementi.

Secondo un aspetto particolarmente preferito le composizioni catalitiche della presente invenzione contenenti lantanio vengono preparate inserendo il lantanide nella zeolite in forma acida mediante scambio ionico, eventualmente calcinando il prodotto così ottenuto, depositando quindi l'elemento Me per scambio ionico e calcinando il prodotto ottenuto.

In generale, quale che sia la tecnica scelta per introdurre il lantanide e l'elemento Me, la calcinazione tra lo stadio di introduzione del lantanide e lo stadio di introduzione dell'elemento Me è facoltativa e nel caso non venisse effettuata, la parziale trasformazione degli ioni nei corrispondenti ossidi si verificherà contemporaneamente durante la calcinazione realizzata al termine del secondo stadio.

Sono particolarmente preferite le composizioni catalitiche contenenti o consistenti di zeolite Y e Pd,

113

zeolite Y e Pt, zeolite Y e Zn, zeolite Y e Mo, zeolite Y e Ni; zeolite Y e Pd assieme a Ti, zeolite Y e Zn assieme a Mo, zeolite Y e Zn assieme a Cu, zeolite Y e Mo assieme a Ni, zeolite Y e La assieme a Zn e Mo, zeolite Y e La assieme a Zn e Cu.

Quando la composizione catalitica contiene elementi del gruppo VIII successivamente allo stadio di sintesi si potrà avere uno stadio di riduzione almeno parziale dei relativi ioni ai corrispondenti elementi. La riduzione a elemento si può ottenere mediante trattamento della composizione catalitica con idrogeno o con un agente riducente, e può essere realizzata sulla composizione catalitica prima del suo utilizzo oppure nel reattore stesso in cui la composizione catalitica verrà utilizzata.

La composizione catalitica della presente invenzione può essere utilizzata in miscela con opportuni leganti quali ad esempio silice, allumina, clay. La composizione catalitica e il legante sono mescolati in proporzione compresa tra 5:95 e 95:5, preferibilmente tra 30:70 e 95:5, ancor più preferibilmente tra 50:50 e 90:10. La miscela dei due componenti viene lavorata, secondo le tecniche note, nella forma finale desiderata, ad esempio estrusi cilindrici o altre forme note.



113

Le miscele contenenti aromatici che ben si prestano ad essere trattate secondo il processo della presente invenzione sono ad esempio le frazioni provenienti da impianti di conversione termica o catalitica, e le frazioni di olio minerale ricche di composti aromatici, come ad esempio le benzine da pirolisi (pyrolysis gasoline, pygas), le frazioni provenienti dalle benzine di pirolisi, in particolare quelle da cui sono stati separati gli aromatici leggeri (da 6 a 8 atomi di carbonio) e le frazioni residue con scarsa valorizzazione commerciale provenienti da impianti di produzione di aromatici e reforming.

In particolare le benzine da pirolisi sono un sottoprodotto del processo di steam cracking in cui etilene e propilene vengono ottenuti da tagli idrocarburici leggeri come la straight-run nafta (frazione petrolifera contenente sostanzialmente idrocarburi C₅ e C₆), LPG ("Liquefied Petroleum Gas", una frazione petrolifera contenente idrocarburi C₃ e C₄), propano o etano.

Miscele contenenti uno o più alcani a catena aperta o a struttura ciclica e/o alcheni con una o più insaturazioni a catena aperta o struttura ciclica, che ben si prestano ad essere trattate secondo il processo della presente invenzione sono quelle derivanti dal frazionamento

12

dell'olio minerale grezzo oppure dall'idrogenazione di frazioni di olio minerale o dall'idrogenazione di frazioni di impianti di cracking.

L'idrogenazione di queste frazioni può essere condotta con uno qualsiasi dei metodi e dei catalizzatori noti, quali ad esempio quelli a base di Ni supportato su allumina. Le frazioni risultanti da questo trattamento contengono prevalentemente o completamente composti alcani a struttura ciclica.

Le cariche adatte ad essere trattate con il processo della presente invenzione possono eventualmente essere miscelate con frazioni più pesanti, provenienti ad esempio da fuel oil da steam cracking (FOK) o Light Cycle Oil (LCO) da cracking catalitico a letto fluido. Queste frazioni pesanti contengono aromatici policiclici aventi fino a 20-21 atomi di carbonio. Poiché queste frazioni pesanti contengono anche zolfo, che notoriamente costituisce un veleno per i catalizzatori di idrogenazione, è un aspetto non prevedibile e molto vantaggioso che le composizioni catalitiche della presente invenzione non risultino invece subire alcuna disattivazione a causa dello zolfo e siano quindi in grado di processare miscele di idrocarburi aromatici contenenti anche frazioni più pesanti, come ad esempio FOK e LCO. Durante il trattamento di queste miscele si

FB

potrà avere almeno parziale trasformazione degli elementi Me contenuti nella composizione catalitica utilizzata, ad esempio Mo, Zn, Cu, nei corrispondenti solfuri. Questa trasformazione, come detto, non risulta inficiare l'attività della composizione catalitica.

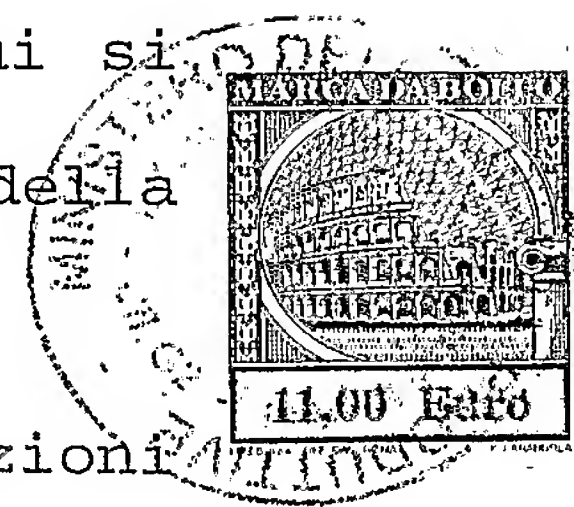
La diluizione delle miscele molto pesanti (FOK, LCO) con frazioni più leggere non è indispensabile. È un ulteriore non prevedibile aspetto della presente invenzione processare le frazioni più pesanti, provenienti ad esempio da fuel oil da steam cracking (FOK) o Light Cycle Oil (LCO) da cracking catalitico a letto fluido, anche senza diluizione con frazioni provenienti da benzine, purché si attui un procedimento che consenta di evitare di alimentare al reattore di conversione a paraffine leggere i componenti policiclici più pesanti come gli asfalteni. A questo scopo la frazione di olio combustibile può essere sottoposta a trattamenti quali la estrazione con solvente, la distillazione o, ancor meglio, la evaporazione su idonea apparecchiatura (evaporatore a film sottile tipo Luwa o analogo).

Ad esempio in US 5932090 viene descritto un processo per la conversione di oli grezzi pesanti o residui di distillazione che, dopo una fase di hydrocracking in presenza di idrogeno e opportuno catalizzatore, prevede la distillazione del prodotto per il recupero degli

idrocarburi più volatili. Per mezzo di una deasfaltazione del residuo di distillazione si ottiene una miscela di idrocarburi (denominata DAO, deasphalted oil) da cui si può ricavare una alimentazione adatta al processo della presente invenzione.

Anche in questi casi inaspettatamente le composizioni catalitiche della presente invenzione non risultano subire alcuna disattivazione a causa dello zolfo che può essere contenuto in queste miscele e si potrà avere almeno parziale trasformazione degli elementi Me contenuti nella composizione catalitica utilizzata nei corrispondenti solfuri senza perdita di attività catalitica.

In generale le miscele contenenti aromatici che possono essere sottoposte al processo della presente invenzione, e in particolare le benzine da pirolisi (pyrolysis gasoline), contengono prevalentemente toluene, etilbenzene, xileni, benzene e aromatici C9, ma anche naftalene e i derivati alchilici del naftalene, ad esempio metilici ed etilici, mono e poli-sostituiti. Le frazioni intermedie e gli oli combustibili quali FOK e LCO possono contenere composti aromatici con un numero di atomi di carbonio >20, come ad esempio gli aromatici con 2-4 anelli benzenici condensati, naftalene, fenantrene, antracene, benzantracene, con i relativi derivati



12

alchilici (in particolare metilici e/o etilici) e fenilici, indene, bifenile, fluorene, binaftile.

Secondo un aspetto della presente invenzione la frazione risultante di n-alcani è prevalentemente formata da etano, propano, n-butano e n-pentano.

Secondo un aspetto preferito della presente invenzione la frazione di alcani lineari contenenti da 2 a 5 atomi di carbonio è compresa tra il 50 e il 90% in peso del prodotto risultante.

Il processo della presente invenzione è condotto in presenza di idrogeno o di una miscela di idrogeno e H_2S ad una pressione da 5 a 200 bar, preferibilmente tra 25 e 100 bar, ad una temperatura compresa tra 200° e $700^\circ C$, preferibilmente tra 300° e $600^\circ C$. Preferibilmente si opera ad un rapporto in peso H_2 /carica compreso tra 0.1 e 1.4, più preferibilmente tra 0.1 e 0.7.

Secondo un particolare aspetto dell'invenzione si può operare con l'impiego, in aggiunta all'idrogeno, di un diluente, a questo scopo può essere usata una paraffina, ad esempio il metano o l'etano.

È un particolare aspetto vantaggioso della presente invenzione poter utilizzare idrogeno o un diluente contenente impurezze di H_2S . Infatti, come sopra riportato, i catalizzatori utilizzati nella presente

invenzione non sono in generale sensibili alla presenza di zolfo.

Il processo è preferibilmente condotto in continuo, in reattore a letto fisso o a letto fluido, in fase gassosa o parzialmente liquida, ad una WHSV (Weight Hourly Space Velocity, espressa in kg di carica/ora/kg di catalizzatore) compresa tra 0,1 e 20 ore⁻¹, preferibilmente tra 0,2 e 5 ore⁻¹, ancor più preferibilmente tra 0,5 e 3 ore⁻¹.

Gli alcheni con una o più insaturazioni presenti nell'alimentazione vengono convertiti secondo il processo descritto nella presente invenzione al pari degli altri idrocarburi sia alcani, sia aromatici. Tuttavia è stato verificato che la presenza di composti di questo tipo può in alcuni casi facilitare la formazione di oligomeri/polimeri nelle condizioni a cui viene condotto il procedimento oggetto dell'invenzione, pertanto può essere preferibile sottoporre preventivamente le miscele che li contengono ad una idrogenazione allo scopo di prolungare la durata della marcia industriale, senza frequenti fermate e rigenerazioni intermedie del letto catalitico. Il trattamento idrogenante preliminare può essere condotto a bassa temperatura, in fase liquida, secondo tecnologie già note, ad esempio applicate alle frazioni di idrocarburi destinate all'impiego come

B

carburante per autoveicoli; si tratta in genere di trattamenti idrogenanti blandi effettuati abitualmente, ma non esclusivamente, con catalizzatori a base di Pd su allumina.

Prima dell'utilizzo la composizione catalitica della presente invenzione viene preferibilmente attivata in azoto ad una temperatura compresa tra 300 e 700°C, per un tempo compreso tra 1 e 24 ore ed ad una pressione compresa tra 0 e 10 barg.

In aggiunta o in sostituzione alla precedente può essere realizzata, in particolare quando sono presenti elementi del gruppo VIII, una attivazione con idrogeno ad una temperatura di 300-700°C, una pressione di 0-10 barg, per un tempo compreso tra 1 e 24 ore.

Il catalizzatore consente di operare per lunghi periodi di tempo prima di mostrare segni di disattivazione, tuttavia il catalizzatore può essere sottoposto a trattamenti di rigenerazione ripristinando le prestazioni originarie. La metodologia più adatta è quella per combustione dei depositi carboniosi accumulati nel periodo d'utilizzo, secondo quanto noto nello stato dell'arte, operando ad esempio ad una temperatura compresa tra 450 e 550°C, ad una pressione compresa tra 1 e 3 bar, con miscele di ossigeno ed azoto in rapporto compreso tra 0,1 e 20% in volume e con velocità spaziale

2

(GHSV = Gas Hourly Space Velocity, espressa in l di miscela di gas/ora/l di catalizzatore) compresa tra 3000 e 6000 ore⁻¹. Considerata la bassa frequenza di rigenerazione, non è necessario prevedere la rigenerazione nello stesso reattore in cui il catalizzatore è collocato per la reazione il catalizzatore può essere scaricato durante le fasi di manutenzione periodica dell'impianto e rigenerato altrove, in questo modo il reattore può essere costruito senza i dispositivi di controllo necessari a condurre la rigenerazione.

Le composizioni catalitiche utilizzate nella presente invenzione sono nuove ed è quindi un ulteriore oggetto della presente invenzione una composizione catalitica comprendente:

(a) almeno un elemento Me scelto tra Zn, Mo, Cu, Ga, In, W, Ta, Zr, Ti e i metalli del gruppo VIII Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt,

(b) una zeolite scelta tra zeolite Y e zeolite Y modificata per parziale o totale sostituzione del Si con Ti o Ge e/o parziale o totale sostituzione dell'alluminio con Fe, Ga o B,

escluse le composizioni catalitiche comprendenti almeno un lantanide, almeno un metallo appartenente al gruppo VIII e una zeolite scelta tra zeolite Y e zeolite Y

modificata.

Queste composizioni possono addizionalmente contenere uno o più lantanidi.

È anche un oggetto della presente invenzione un processo per la produzione di alcani lineari contenuti meno di 6 atomi di carbonio da miscele contenenti aromatici aventi una struttura con almeno 6 atomi di carbonio utilizzando una composizione catalitica consistente essenzialmente di:

- a) almeno un elemento Me scelto tra Zn, Mo, Cu, Ga, In, W, Ta, Zr, Ti, in miscela con uno o più metalli del gruppo VIII,
- b) una zeolite scelta tra zeolite Y e zeolite Y modificata per parziale o totale sostituzione del Si con Ti o Ge e/o parziale o totale sostituzione dell'alluminio con Fe, Ga o B.
- c) uno o più lantanidi.

Le composizioni catalitiche utilizzate in detto processo sono anch'esse nuove e oggetto della presente invenzione. Allo scopo di meglio comprendere la presente invenzione e per mettere in pratica la stessa vengono di seguito riportati alcuni esempi illustrativi da non ritenersi comunque in alcun modo restrittivi della portata dell'invenzione stessa.

ESEMPI DI PREPARAZIONE DI CATALIZZATORI

ESEMPIO 1

In un pallone di vetro si caricano 20 g di zeolite Y in forma acida estrusa commerciale (Zeolyst CBV500 CY(1,6)) con rapporto molare $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pari a 5,2 ed una soluzione composta da 160 ml di acqua e 11,2 g di una soluzione acquosa di tetrammino palladio nitrato (Pd 5% max., Alfa Aesar). Si agita per 4 ore a temperatura ambiente. Terminato questo periodo si filtra su imbuto di Buckner, si lava e si secca in stufa a 120°C per 16 ore. Si calcina ad una temperatura di 400°C in aria per 12 ore. Si ottiene una zeolite Y contenente il 2,1% in peso di Pd.

Il materiale viene granulato nella frazione 20-40 mesh.

ESEMPIO 2

In un pallone di vetro si caricano 30 g della stessa zeolite Y impiegata nell'Esempio 1. Si prepara una soluzione utilizzando 4,6 g di ammonio eptamolibdato, 5,2 g di zinco nitrato esaidrato e 62,4 g di acqua demineralizzata. La zeolite estrusa viene impregnata, mediante la procedura di impregnazione a bagnatura incipiente, con un terzo della soluzione precedente, essiccata a 120°C , impregnata nuovamente con un terzo della soluzione, ancora essiccata, impregnata ulteriormente con il rimanente volume di soluzione,

essiccata e quindi calcinata a 500°C per 4 ore.

Si ottiene un catalizzatore al 7,0% in peso di Mo e 3,2% in peso di Zn.

Il materiale viene granulato nella frazione 20-40 mesh.

ESEMPIO 3

In un pallone di vetro si caricano 30 g della stessa zeolite Y impiegata nell'Esempio 1. Si prepara una soluzione utilizzando 6,08 g di rame nitrato triidrato, 4,76 g di zinco nitrato esaidrato e 62,4 g di acqua demineralizzata. La zeolite estrusa viene impregnata, mediante la procedura di impregnazione a bagnatura incipiente, con un terzo della soluzione precedente, essiccata a 120°C, impregnata nuovamente con un terzo della soluzione, ancora essiccata, impregnata ulteriormente con il rimanente volume di soluzione, essiccata e quindi calcinata a 500°C per 4 ore.

Si ottiene un catalizzatore al 4,8% in peso di Cu e 3,1% in peso di Zn.

Il materiale viene granulato nella frazione 20-40 mesh.

ESEMPIO 4

In un pallone di vetro si caricano 30 g della stessa zeolite Y impiegata nell'Esempio 1. Si prepara una soluzione utilizzando 2,316 g di ammonioeptamolibdato e 62,4 g di acqua demineralizzata. La zeolite estrusa viene impregnata, mediante la procedura di impregnazione a

bagnatura incipiente, con un terzo della soluzione precedente, essiccata a 120°C, impregnata nuovamente con un terzo della soluzione, ancora essiccata, impregnata ulteriormente con il rimanente volume di soluzione, essiccata e quindi calcinata a 500°C per 4 ore.

Si ottiene un catalizzatore al 4,0% in peso di Mo.

Il materiale viene granulato nella frazione 20-40 mesh.

ESEMPIO 5

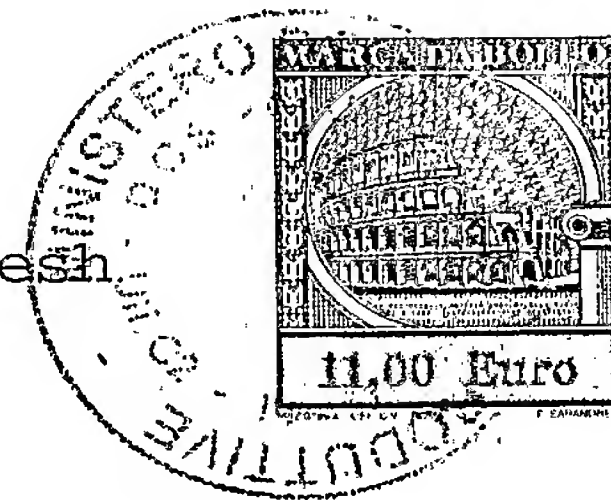
In un pallone di vetro si caricano 30 g della stessa zeolite Y impiegata nell'Esempio 1. Si prepara una soluzione utilizzando 2,72 g di zinco nitrato esaidrato e 30 g di acqua demineralizzata. La zeolite estrusa viene impregnata, mediante la procedura di impregnazione a bagnatura incipiente, con un terzo della soluzione precedente, essiccata a 120°C, impregnata nuovamente con un terzo della soluzione, ancora essiccata, impregnata ulteriormente con il rimanente volume di soluzione, essiccata e quindi calcinata a 500°C per 4 ore.

Si ottiene un catalizzatore al 1,9% in peso di Zn.

Il materiale viene granulato nella frazione 20-40 mesh.

ESEMPIO 6

In un pallone di vetro da 2 litri si caricano 75 g di zeolite Y commerciale (Tosoh HSZ 320 HOA) con rapporto molare $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pari a 5,5 e un contenuto di sodio, come ossido Na_2O , del 4% in peso e 1500 g di una soluzione



113

acquosa 2 molare di nitrato di ammonio. Si mantiene a ricadere la sospensione per 3 ore agitando. Terminato questo periodo si filtra su imbuto di Buckner a vuoto, si secca in stufa e si calcina ad una temperatura di 550°C in aria per 5 ore ottenendo una zeolite Y in forma acida. 20 g del solido così ottenuto si scambiano con una soluzione composta da 160 ml di acqua e 11,2 g di una soluzione acquosa di tetrammino palladio nitrato (Pd 5% max., Alfa Aesar). Si agita per 4 ore a temperatura ambiente. Terminato questo periodo si filtra su imbuto di Buckner, si lava e si secca in stufa a 120°C per 16 ore. Si calcina alla temperatura di 400°C in aria per 12 ore. 16 g del catalizzatore così ottenuto vengono miscelati con 10,81 g di pseudoboemite VERSAL 250 (UOP) e 64 g di una soluzione acquosa di acido acetico al 1,5%. Si agita 30 minuti a temperatura ambiente, dopo di che si porta a secco su piastra riscaldante. Si essicca a 120°C per 16 ore e si calcina a 500°C per 4 ore.

Si ottiene una zeolite Y, contenente l'1,5% in peso di Pd, legata con allumina, dove la quantità di legante corrisponde al 30% circa del peso totale della composizione catalitica.

Il materiale viene granulato nella frazione 20-40 mesh.

ESEMPIO 7

25 g della stessa zeolite Y impiegata nell'Esempio 1 si

B

trattano con una soluzione contenente 43,3 g di nitrato di lantanio esaidrato in 500 g di acqua demineralizzata. Si mantiene a ricadere la soluzione per 3 ore sotto agitazione. Al termine del periodo si filtra, si lava il filtrato con acqua distillata e si secca in stufa. Si ripete l'operazione sopra descritta per altre tre volte per un totale di quattro scambi con la soluzione di lantanio nitrato.

Dopo l'ultimo scambio si secca in stufa il materiale ottenuto e quindi lo si calcina in muffola a 550°C.

Si prepara una soluzione utilizzando 1,38 g di ammonioeptamolibdato, 1,56 g di zinco nitrato esaidrato e 38 g di acqua demineralizzata. 18 g della zeolite contenente lantanio precedentemente preparata vengono impregnati, mediante la procedura di impregnazione a bagnatura incipiente, con un terzo della soluzione precedente, essiccato a 120°C, impregnato nuovamente con un terzo della soluzione, ancora essiccato, impregnato ulteriormente con il rimanente volume di soluzione, essiccato e quindi calcinato a 500°C per 4 ore.

Si ottiene un catalizzatore contenente il 4,4% in peso di La, il 4,2% in peso di Mo e il 1,6% in peso di Zn.

Il materiale viene granulato nella frazione 20-40 mesh.

ESEMPIO 8

In un pallone di vetro da 2 litri si caricano 75 g della

13

stessa zeolite Y impiegata nell'Esempio 6 e 1500 g di una soluzione acquosa 2 molare di nitrato di ammonio. Si mantiene a ricadere la sospensione per 3 ore agitando. Terminato questo periodo si filtra su imbuto di Buckner a vuoto, si secca in stufa e si calcina ad una temperatura di 550°C in aria per 5 ore ottenendo una zeolite Y in forma acida.

25 g del solido così ottenuto si trattano con una soluzione contenente 43,3 g di nitrato di lantanio esaidrato in 500 g di acqua demineralizzata. Si mantiene a ricadere la soluzione per 4 ore sotto agitazione. Al termine del periodo si filtra, si lava il filtrato con acqua distillata e si secca in stufa. Si ripete l'operazione sopra descritta per altre tre volte per un totale di quattro scambi con la soluzione di lantanio nitrato.

Dopo l'ultimo scambio si secca in stufa il materiale ottenuto e quindi lo si calcina in muffola a 550°C.

20g di prodotto calcinato si trattano a temperatura ambiente con una soluzione composta da 160 ml di acqua e 11,2 g di una soluzione acquosa di tetrammino palladio nitrato (Pd 5% max., Alfa Aesar). Si agita per 4 ore a temperatura ambiente. Terminato questo periodo si filtra su imbuto di Buckner, si lava e si secca in stufa a 120°C per 16 ore. Si calcina ad una temperatura di 400°C in

aria per 12 ore.

16 g del catalizzatore così ottenuto vengono miscelati con 10,81 g di pseudoboemite VERSAL 250 (UOP) e 64 g di una soluzione acquosa di acido acetico al 1,5%. Si agita 30 minuti a temperatura ambiente, dopo di che si porta a secco su piastra riscaldante. Si essicca a 120°C per 16 ore e si calcina a 500°C per 4 ore.

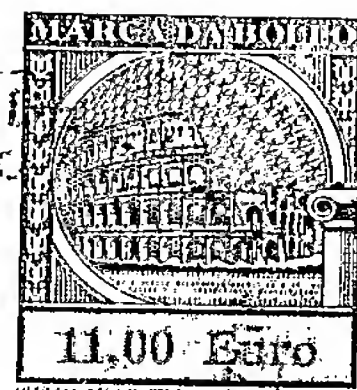
Si ottiene una zeolite Y, contenente il 2,1% in peso di La e l'1,0% in peso di Pd, legata con allumina, dove la quantità di legante corrisponde al 30% circa del peso totale della composizione catalitica.

Il materiale viene granulato nella frazione 20-40 mesh.

ESEMPIO 9

In un pallone di vetro si caricano 30 g della stessa zeolite Y impiegata nell'Esempio 1. Si prepara una soluzione utilizzando 2,3 g di ammonioeptamolibdato, 2,6 g di zinco nitrato esaidrato e 62,4 g di acqua demineralizzata. La zeolite estrusa viene impregnata, mediante la procedura di impregnazione a bagnatura incipiente, con un terzo della soluzione precedente, essiccata a 120°C, impregnata nuovamente con un terzo della soluzione, ancora essiccata, impregnata ulteriormente con il rimanente volume di soluzione, essiccata e quindi calcinata a 500°C per 4 ore.

Si ottiene un catalizzatore al 3,8% in peso di Mo e 1,7%



in peso di Zn.

Il materiale viene granulato nella frazione 20-40 mesh.

ESEMPI DI PRESTAZIONI CATALITICHE

I test di attività catalitica riportati negli esempi seguenti sono stati condotti nell'apparecchiatura sperimentale e con le modalità operative di seguito descritte.

Test catalitico: apparecchiatura e modalità operative

La conversione di miscele di idrocarburi viene condotta in un reattore tubolare a letto fisso con le seguenti caratteristiche: materiale = acciaio inox AISI 316L, lunghezza 400 mm, diametro interno = 12 mm, diametro esterno della guaina interna per termocoppia = 3 mm. Il reattore è posizionato in un forno con riscaldamento a zone differenziate, che consente di raggiungere la temperatura scelta per la reazione.

Il catalizzatore utilizzato per il test ha una pezzatura > 10 mesh. La carica di catalizzatore è di 2÷8 g ed è posizionata nel reattore fra due strati di corindone granulare.

La portata della miscela di idrocarburi viene dosata con una pompa di tipo HPLC. La portata dell'idrogeno viene dosata con un controllore di tipo massico (thermal mass flow meter). Il reattore ha un assetto a flusso discendente (down flow). Le due alimentazioni vengono

13

iniettate e miscelate all'ingresso del reattore, nella zona riempita di materiale inerte (corindone granulare) dove raggiungono la temperatura di reazione prima di venire in contatto con il catalizzatore. La pressione dell'impianto viene controllata da una valvola regolatrice posta all'uscita del reattore (back pressure valve control). Dopo la valvola regolatrice di pressione il flusso viene inviato ad un misuratore volumetrico di portata. Periodicamente (circa ogni 2 ore) una parte del flusso gassoso viene deviata ad un gascromatografo in linea per l'analisi dei prodotti.

Nella fase di avviamento del test di attività il catalizzatore è riscaldato fino alla temperatura di reazione in flusso di azoto o, alternativamente, di idrogeno a bassa pressione e per 1 ora, allo scopo di essiccare il catalizzatore e allontanare l'aria dall'interno del reattore. Successivamente, nel caso si fosse impiegato azoto, si passa ad alimentare idrogeno, quindi la pressione viene aumentata fino al valore stabilito per la reazione. Successivamente si comincia ad alimentare la miscela di idrocarburi alla portata stabilita per la reazione. La miscela di idrocarburi effluenti dal reattore viene parzialmente raffreddata prima di raggiungere la valvola regolatrice di pressione e quindi viene raffreddata fino a circa 50°C, temperatura

13

alla quale viene mantenuta in tutta la linea di convogliamento al gascromatografo. Prima di raggiungere il misuratore volumetrico di portata i gas vengono raffreddati a temperatura ambiente.

La composizione della miscela di idrocarburi in alimentazione viene stabilita con un'analisi gascromatografica fuori linea e iniezione del campione in fase liquida.

Le prestazioni catalitiche sono valutate calcolando la conversione dei reagenti e la resa dei prodotti sulla base delle analisi gascromatografiche integrate con i dati di processo come le portate in ingresso e in uscita. Dopo il test di attività, quando richiesto, viene effettuata la rigenerazione del catalizzatore. La rigenerazione è condotta nello stesso reattore impiegato per la reazione. Le condizioni operative della rigenerazione sono le seguenti: temperatura = $450 \div 550^{\circ}\text{C}$, pressione = $1 \div 3$ bar, concentrazione dell'ossigeno = $0,1 \div 20\%$ e velocità spaziale GHSV = $3000 \div 6000$ ore⁻¹. In particolare il trattamento comincia con un flusso di solo azoto a cui si aggiunge progressivamente un pari flusso di aria (in circa 1 ora), successivamente si riduce progressivamente il flusso dell'azoto fino ad annullarlo (in circa 1 ora) e il trattamento viene prolungato da 5 a 24 ore, in funzione della durata del test di attività

precedente. Alla fine del trattamento si lava il reattore con un flusso di azoto e può essere ripreso il test di attività catalitica.

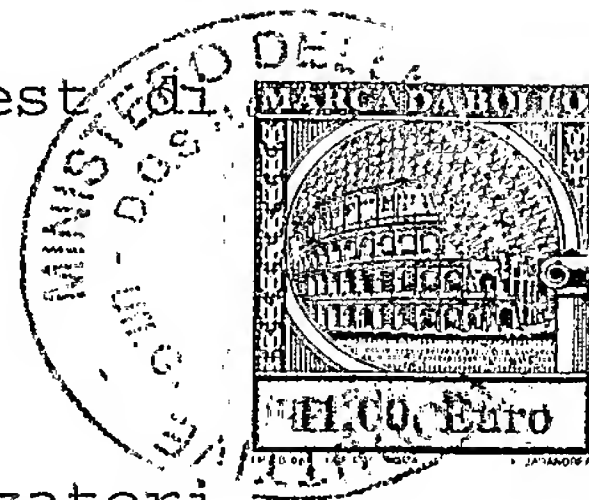
Test catalitico: prestazioni

Seguono esempi di attività catalitica con i catalizzatori la cui preparazione è stata descritta negli Esempi 1-9.

I risultati sono presentati in tabelle recanti le caratteristiche del catalizzatore, i riferimenti all'esempio di preparazione, le condizioni operative e le prestazioni catalitiche ottenute.

Relativamente alle condizioni operative va precisato che per WHSV si intende la velocità spaziale ponderale (Weight Hourly Space Velocity), espressa in kg di idrocarburi alimentati/ora/kg di catalizzatore, e che per TOS si intende il tempo di lavoro del catalizzatore (Time On Stream), calcolato a partire dall'inizio della prova con catalizzatore fresco o, nel caso si tratti di un periodo di lavoro seguente ad una rigenerazione, dal riavviamento della prova con catalizzatore rigenerato.

Le prestazioni sono espresse in termini di conversione totale dell'idrocarburo (o della miscela di idrocarburi) alimentato e di composizione della miscela di idrocarburi in uscita dal reattore. In particolare si riporta la concentrazione di metano (CH_4), etano (C_2H_6), propano (C_3H_8), n-butano ($\text{n-C}_4\text{H}_{10}$), isobutano ($\text{i-C}_4\text{H}_{10}$),



B

sommatoria di paraffine con più di 4 atomi di carbonio (Σ Par. > C₄) e sommatoria di tutte le paraffine lineari con esclusione del metano (Σ n-Par. > C₁).

Nella seguente Tabella 1 (3 esempi, da Es. 10/A a Es. 10/C) sono riportate le condizioni operative e le prestazioni catalitiche ottenute utilizzando un catalizzatore a base di Pd su zeolite USY, preparato come descritto nell'Esempio 1. In particolare i risultati riportati sono stati ottenuti in diverse condizioni operative, variando la temperatura di reazione fra 400 e 450°C e il rapporto molare H₂/Idrocarburi fra 10,3 e 32,7. I risultati evidenziano che questo catalizzatore può essere vantaggiosamente impiegato per gli scopi della presente invenzione.

Nelle Tabelle 2-5 (12 esempi, da Es. 11/A a Es. 14/C) sono riportati i risultati ottenuti con catalizzatori aventi diversa composizione rispetto a quella dell'Esempio 10. Essi sono a base di Zn/Mo, Zn/Cu, Mo e Zn, tutti su zeolite USY; la loro preparazione è stata descritta negli esempi 2-5. Anche in questo caso i risultati sono stati ottenuti in diverse condizioni operative, con temperatura di reazione di 400÷450°C e rapporto molare H₂/Idrocarburi di 9,8÷35,4. I risultati evidenziano come sia possibile raggiungere gli scopi

della presente invenzione con tutti questi catalizzatori, in un'ampia differenziazione di composizione.

Tabella 1 - ESEMPI 10/A - 10/C								
◆ CATALIZZATORE								
Tipo e Rif. Preparazione			Pd/USY Zeolyst CBV500; Cfr. Es. 1					
Esempio 10/A								
◆ CONDIZIONI OPERATIVE								
Idrocarburi alimentazione			100% 1,2,4-Trimetilbenzene					
Temperatura di reazione (°C)			400					
WHSV (ore ⁻¹)			0,8					
Pressione (bar)			60					
Rapporto H2/Idrocarburi (molare)			10,3					
◆ PRESTAZIONI CATALITICHE								
TOS (h)	Conv. (%)	Composizione miscela uscita reattore (% peso)						
		CH4	C2H6	C3H8	n-C4H10	i-C4H10	Σ Par. >C4	Σ n-Par. >C1
7	100	7,0	16,6	52,2	12,9	9,5	1,8	82,8
Esempio 10/B								
◆ CONDIZIONI OPERATIVE								
Idrocarburi alimentazione			100% 1,2,4-Trimetilbenzene					
Temperatura di reazione (°C)			450					
WHSV (ore ⁻¹)			0,8					
Pressione (bar)			60					
Rapporto H2/Idrocarburi (molare)			10,3					
◆ PRESTAZIONI CATALITICHE								
TOS (h)	Conv. (%)	Composizione miscela uscita reattore (% peso)						
		CH4	C2H6	C3H8	n-C4H10	i-C4H10	Σ Par. >C4	Σ n-Par. >C1
17,5	100	19,9	38,2	39,7	1,2	0,8	0,1	79,2
Esempio 10/C								
◆ CONDIZIONI OPERATIVE								
Idrocarburi alimentazione			100% 1,2,4-Trimetilbenzene					
Temperatura di reazione (°C)			450					
WHSV (ore ⁻¹)			0,8					
Pressione (bar)			60					
Rapporto H2/Idrocarburi (molare)			32,7					
◆ PRESTAZIONI CATALITICHE								
TOS (h)	Conv. (%)	Composizione miscela uscita reattore (% peso)						
		CH4	C2H6	C3H8	n-C4H10	i-C4H10	Σ Par. >C4	Σ n-Par. >C1
17	100	14,9	25,6	52,9	3,8	2,8	0,0	82,4

Tabella 2 - ESEMPI 11/A - 11/C								
♦ CATALIZZATORE								
Tipo e Rif. Preparaz.		ZnMo/USY Zeolyst CBV500; Cfr. Es. 2						
Esempio 11/A								
♦ CONDIZIONI OPERATIVE								
Idrocarburi alimentazione		100% 1,2,4-Trimetilbenzene						
Temperatura di reazione (°C)		400						
WHSV (ore ⁻¹)		0,8						
Pressione (bar)		60						
Rapporto H2/Idrocarburi (molare)		10,5						
♦ PRESTAZIONI CATALITICHE								
TOS (h)	Conv. (%)	Composizione miscela uscita reattore (% peso)						
		CH4	C2H6	C3H8	n-C4H10	i-C4H10	Σ Par. >C4	Σ n-Par. >C1
7	100	4,8	11,4	48,4	18,5	13,5	3,5	80,3
Esempio 11/B								
♦ CONDIZIONI OPERATIVE								
Idrocarburi alimentazione		100% 1,2,4-Trimetilbenzene						
Temperatura di reazione (°C)		450						
WHSV (ore ⁻¹)		0,8						
Pressione (bar)		60						
Rapporto H2/Idrocarburi (molare)		10,7						
♦ PRESTAZIONI CATALITICHE								
TOS (h)	Conv. (%)	Composizione miscela uscita reattore (% peso)						
		CH4	C2H6	C3H8	n-C4H10	i-C4H10	Σ Par. >C4	Σ n-Par. >C1
17	100	16,1	30,9	49,9	1,8	1,2	0,1	82,7
Esempio 11/C								
♦ CONDIZIONI OPERATIVE								
Idrocarburi alimentazione		100% 1,2,4-Trimetilbenzene						
Temperatura di reazione (°C)		450						
WHSV (ore ⁻¹)		0,8						
Pressione (bar)		60						
Rapporto H2/Idrocarburi (molare)		35,4						
♦ PRESTAZIONI CATALITICHE								
TOS (h)	Conv. (%)	Composizione miscela uscita reattore (% peso)						
		CH4	C2H6	C3H8	n-C4H10	i-C4H10	Σ Par. >C4	Σ n-Par. >C1
17,5	100	14,6	19,9	47,2	10,9	7,0	0,4	78,3

Tabella 3 - ESEMPI 12/A - 12/C								
◆ CATALIZZATORE								
Tipo e Rif. Preparaz.		ZnCu/USY Zeolyst CBV500; Cfr. Es. 3						
Esempio 12/A								
◆ CONDIZIONI OPERATIVE								
Idrocarburi alimentazione		100% 1,2,4-Trimetilbenzene						
Temperatura di reazione (°C)		450						
WHSV (ore ⁻¹)		0,8						
Pressione (bar)		60						
Rapporto H2/Idrocarburi (molare)		9,8						
◆ PRESTAZIONI CATALITICHE								
TOS (h)	Conv. (%)	Composizione miscela uscita reattore (% peso)						
		CH4	C2H6	C3H8	n-C4H10	i-C4H10	Σ Par. >C4	Σ n-Par. >C1
17	99,2	4,6	4,5	31,2	14,1	18,7	23,4	57,6
Esempio 12/B								
◆ CONDIZIONI OPERATIVE								
Idrocarburi alimentazione		100% 1,2,4-Trimetilbenzene						
Temperatura di reazione (°C)		400						
WHSV (ore ⁻¹)		0,8						
Pressione (bar)		60						
Rapporto H2/Idrocarburi (molare)		32,0						
◆ PRESTAZIONI CATALITICHE								
TOS (h)	Conv. (%)	Composizione miscela uscita reattore (% peso)						
		CH4	C2H6	C3H8	n-C4H10	i-C4H10	Σ Par. >C4	Σ n-Par. >C1
7	100	2,3	3,9	29,7	21,6	29,8	12,7	63,3
Esempio 12/C								
◆ CONDIZIONI OPERATIVE								
Idrocarburi alimentazione		100% 1,2,4-Trimetilbenzene						
Temperatura di reazione (°C)		450						
WHSV (ore ⁻¹)		0,8						
Pressione (bar)		60						
Rapporto H2/Idrocarburi (molare)		32,0						
◆ PRESTAZIONI CATALITICHE								
TOS (h)	Conv. (%)	Composizione miscela uscita reattore (% peso)						
		CH4	C2H6	C3H8	n-C4H10	i-C4H10	Σ Par. >C4	Σ n-Par. >C1
17	100	6,7	8,8	46,8	19,9	15,1	2,6	77,2



Tabella 4 - ESEMPI 13/A - 13/C								
◆ CATALIZZATORE								
Tipo e Rif. Preparazione				Mo/USY Zeolyst CBV500; Cfr. Es. 4				
Esempio 13/A								
◆ CONDIZIONI OPERATIVE								
Idrocarburi alimentazione				100% 1,2,4-Trimetilbenzene				
Temperatura di reazione (°C)				400				
WHSV (ore ⁻¹)				0,8				
Pressione (bar)				60				
Rapporto H2/Idrocarburi (molare)				10,0				
◆ PRESTAZIONI CATALITICHE								
TOS (h)	Conv. (%)	Composizione miscela uscita reattore (% peso)						
		CH4	C2H6	C3H8	n-C4H10	i-C4H10	Σ Par. >C4	Σ n-Par. >C1
7	100	1,4	9,4	40,1	21,3	18,7	9,0	76,0
Esempio 13/B								
◆ CONDIZIONI OPERATIVE								
Idrocarburi alimentazione				100% 1,2,4-Trimetilbenzene				
Temperatura di reazione (°C)				450				
WHSV (ore ⁻¹)				0,8				
Pressione (bar)				60				
Rapporto H2/Idrocarburi (molare)				10,0				
◆ PRESTAZIONI CATALITICHE								
TOS (h)	Conv. (%)	Composizione miscela uscita reattore (% peso)						
		CH4	C2H6	C3H8	n-C4H10	i-C4H10	Σ Par. >C4	Σ n-Par. >C1
17	100	6,0	20,7	56,6	8,8	5,8	2,1	87,0
Esempio 13/C								
◆ CONDIZIONI OPERATIVE								
Idrocarburi alimentazione				100% 1,2,4-Trimetilbenzene				
Temperatura di reazione (°C)				450				
WHSV (ore ⁻¹)				0,8				
Pressione (bar)				60				
Rapporto H2/Idrocarburi (molare)				31,9				
◆ PRESTAZIONI CATALITICHE								
TOS (h)	Conv. (%)	Composizione miscela uscita reattore (% peso)						
		CH4	C2H6	C3H8	n-C4H10	i-C4H10	Σ Par. >C4	Σ n-Par. >C1
17	100	12,9	26,3	47,8	7,7	5,1	0,2	81,9

Tabella 5 - ESEMPI 14/A - 14/C								
◆ CATALIZZATORE								
Tipo e Rif. Preparazione			Zn/USY Zeolyst CBV500; Cfr. Es. 5					
Esempio 14/A								
◆ CONDIZIONI OPERATIVE								
Idrocarburi alimentazione			100% 1,2,4-Trimetilbenzene					
Temperatura di reazione (°C)			450					
WHSV (ore ⁻¹)			0,8					
Pressione (bar)			60					
Rapporto H2/Idrocarburi (molare)			10,1					
◆ PRESTAZIONI CATALITICHE								
TOS (h)	Conv. (%)	Composizione miscela uscita reattore (% peso)						
		CH4	C2H6	C3H8	n-C4H10	i-C4H10	Σ Par. >C4	Σ n-Par. >C1
17,5	97,4	4,2	4,4	29,1	11,6	14,5	20,3	48,0
Esempio 14/B								
◆ CONDIZIONI OPERATIVE								
Idrocarburi alimentazione			100% 1,2,4-Trimetilbenzene					
Temperatura di reazione (°C)			400					
WHSV (ore ⁻¹)			0,8					
Pressione (bar)			60					
Rapporto H2/Idrocarburi (molare)			32,8					
◆ PRESTAZIONI CATALITICHE								
TOS (h)	Conv. (%)	Composizione miscela uscita reattore (% peso)						
		CH4	C2H6	C3H8	n-C4H10	i-C4H10	Σ Par. >C4	Σ n-Par. >C1
7	99,6	1,5	2,2	31,4	21,5	29,1	12,0	59,2
Esempio 14/C								
◆ CONDIZIONI OPERATIVE								
Idrocarburi alimentazione			100% 1,2,4-Trimetilbenzene					
Temperatura di reazione (°C)			450					
WHSV (ore ⁻¹)			0,8					
Pressione (bar)			60					
Rapporto H2/Idrocarburi (molare)			32,3					
◆ PRESTAZIONI CATALITICHE								
TOS (h)	Conv. (%)	Composizione miscela uscita reattore (% peso)						
		CH4	C2H6	C3H8	n-C4H10	i-C4H10	Σ Par. >C4	Σ n-Par. >C1
17	99,6	6,1	7,0	50,1	18,5	14,5	3,0	76,5

Nella Tabella 6 (3 esempi, da Es. 15/A a Es. 15/C) sono riportate le condizioni operative e le prestazioni

catalitiche ottenute utilizzando un catalizzatore a base di Pd su zeolite USY, preparato come descritto nell'Esempio 6.

Tabella 6 - ESEMPI 15/A - 15/C								
◆ CATALIZZATORE								
Tipo e Rif. Preparaz.		Pd/USY Tosoh HSZ 320 HOA; Cfr. Es. 6						
Esempio 15/A								
◆ CONDIZIONI OPERATIVE								
Idrocarburi alimentazione		100% 1,2,4-Trimetilbenzene						
Temperatura di reazione (°C)		400						
WHSV (ore ⁻¹)		0,7						
Pressione (bar)		60						
Rapporto H2/Idrocarburi (molare)		10,1						
◆ PRESTAZIONI CATALITICHE								
TOS (h)	Conv. (%)	Composizione miscela uscita reattore (% peso)						
		CH4	C2H6	C3H8	n-C4H10	i-C4H10	Σ Par. >C4	Σ n-Par. >C1
7	100	7,9	16,0	48,8	14,2	11,0	2,1	79,0
Esempio 15/B								
◆ CONDIZIONI OPERATIVE								
Idrocarburi alimentazione		100% 1,2,4-Trimetilbenzene						
Temperatura di reazione (°C)		450						
WHSV (ore ⁻¹)		0,7						
Pressione (bar)		60						
Rapporto H2/Idrocarburi (molare)		10,1						
◆ PRESTAZIONI CATALITICHE								
TOS (h)	Conv. (%)	Composizione miscela uscita reattore (% peso)						
		CH4	C2H6	C3H8	n-C4H10	i-C4H10	Σ Par. >C4	Σ n-Par. >C1
17,5	100	17,0	32,4	47,4	1,9	1,3	0,2	81,7
Esempio 15/C								
◆ CONDIZIONI OPERATIVE								
Idrocarburi alimentazione		100% 1,2,4-Trimetilbenzene						
Temperatura di reazione (°C)		450						
WHSV (ore ⁻¹)		0,7						
Pressione (bar)		60						
Rapporto H2/Idrocarburi (molare)		35,7						
◆ PRESTAZIONI CATALITICHE								
TOS (h)	Conv. (%)	Composizione miscela uscita reattore (% peso)						
		CH4	C2H6	C3H8	n-C4H10	i-C4H10	Σ Par. >C4	Σ n-Par. >C1
17,5	100	11,5	21,2	51,7	9,1	6,5	0,1	82,0

113

Nella Tabella 7 (3 esempi, da Es. 16/A a Es. 16/C) sono riportate le condizioni operative e le prestazioni catalitiche ottenute utilizzando un catalizzatore a base di Zn/Mo su zeolite USY preventivamente scambiata con La, preparato come descritto nell'Esempio 7. Anche in questo caso i risultati ottenuti sono molto buoni e dimostrano come sia possibile operare proficuamente anche con formulazioni aventi una più complessa composizione, come riportato nella descrizione della presente invenzione.



Nella Tabella 8 (2 esempi, da Es. 17/A a Es. 17/B) sono riportati i risultati relativi allo stesso catalizzatore impiegato negli Esempi 16/A-16/C di Tabella 7, che è stato impiegato in una prova di maggiore durata. I risultati dell'Esempio 17/A sono stati ottenuti dopo 260 ore di lavoro dall'ultima rigenerazione e si dimostra molto chiaramente il permanere di una prestazione catalitica ottimale. I risultati dell'Esempio 17/B (dopo 270 ore dall'ultima rigenerazione), sono stati ottenuti dopo aver innalzato la temperatura di reazione a 500°C; la resa a paraffine leggere, in particolare etano e propano, è molto buona e la produzione di metano rimane ragionevolmente contenuta.

B

Tabella 7 - ESEMPI 16/A - 16/C								
♦ CATALIZZATORE								
Tipo e Rif. Prepar.		Zn-Mo/La-USY Zeolyst CBV500; Cfr. Es. 7						
Esempio 16/A								
♦ CONDIZIONI OPERATIVE								
Idrocarburi alimentazione		100% 1,2,4-Trimetilbenzene						
Temperatura di reazione (°C)		400						
WHSV (ore ⁻¹)		0,8						
Pressione (bar)		60						
Rapporto H2/Idrocarburi (molare)		10,1						
♦ PRESTAZIONI CATALITICHE								
TOS (h)	Conv. (%)	Composizione miscela uscita reattore (% peso)						
		CH4	C2H6	C3H8	n-C4H10	i-C4H10	Σ Par. >C4	Σ n-Par. >C1
7	100	2,7	8,3	41,8	22,1	18,2	6,9	76,4
Esempio 16/B								
♦ CONDIZIONI OPERATIVE								
Idrocarburi alimentazione		100% 1,2,4-Trimetilbenzene						
Temperatura di reazione (°C)		450						
WHSV (ore ⁻¹)		0,8						
Pressione (bar)		60						
Rapporto H2/Idrocarburi (molare)		10,1						
♦ PRESTAZIONI CATALITICHE								
TOS (h)	Conv. (%)	Composizione miscela uscita reattore (% peso)						
		CH4	C2H6	C3H8	n-C4H10	i-C4H10	Σ Par. >C4	Σ n-Par. >C1
17,5	100	11,4	24,2	56,6	4,3	2,9	0,6	85,5
Esempio 16/C								
♦ CONDIZIONI OPERATIVE								
Idrocarburi alimentazione		100% 1,2,4-Trimetilbenzene						
Temperatura di reazione (°C)		450						
WHSV (ore ⁻¹)		0,8						
Pressione (bar)		60						
Rapporto H2/Idrocarburi (molare)		31,9						
♦ PRESTAZIONI CATALITICHE								
TOS (h)	Conv. (%)	Composizione miscela uscita reattore (% peso)						
		CH4	C2H6	C3H8	n-C4H10	i-C4H10	Σ Par. >C4	Σ n-Par. >C1
17	100	12,6	18,8	46,6	13,1	8,2	0,7	78,9

13

Tabella 8 - ESEMPI 17/A - 17/B								
♦ CATALIZZATORE								
Tipo e Rif. Prepar.		Zn-Mo/La-USY Zeolyst CBV500; Cfr. Es. 7						
Esempio 17/A								
♦ CONDIZIONI OPERATIVE								
Idrocarburi alimentazione					100% 1,2,4-Trimetilbenzene			
Temperatura di reazione (°C)					450			
WHSV (ore ⁻¹)					0,8			
Pressione (bar)					60			
Rapporto H2/Idrocarburi (molare)					31,6			
♦ PRESTAZIONI CATALITICHE								
TOS (h)	Conv. (%)	Composizione miscela uscita reattore (% peso)						
		CH4	C2H6	C3H8	n-C4H10	i-C4H10	Σ Par. >C4	Σ n-Par. >C1
260	100	6,9	17,7	48,5	15,1	10,1	1,3	81,8
Esempio 17/B								
♦ CONDIZIONI OPERATIVE								
Idrocarburi alimentazione					100% 1,2,4-Trimetilbenzene			
Temperatura di reazione (°C)					500			
WHSV (ore ⁻¹)					0,8			
Pressione (bar)					60			
Rapporto H2/Idrocarburi (molare)					31,7			
♦ PRESTAZIONI CATALITICHE								
TOS (h)	Conv. (%)	Composizione miscela uscita reattore (% peso)						
		CH4	C2H6	C3H8	n-C4H10	i-C4H10	Σ Par. >C4	Σ n-Par. >C1
270	100	17,1	33,8	46,1	1,8	1,1	0,0	81,7

Nella Tabella 9 (Esempio 18) sono riportati i risultati ottenuti con un catalizzatore a base di Pd su La-USY, preparato secondo la descrizione riportata nell'Esempio 8. La prova è stata condotta con un'alimentazione costituita da dicitlopentadiene. Il catalizzatore ha convertito efficacemente l'alimentazione in paraffine di basso peso molecolare.

113

Tabella 9 - ESEMPIO 18								
♦ CATALIZZATORE								
Tipo e Rif. Prepar.		Pd/La-USY Tosoh HSZ 320 HOA; Cfr. Es. 8						
♦ CONDIZIONI OPERATIVE								
Idrocarburi alimentazione					100% dicitlopentadiene			
Temperatura di reazione (°C)					450			
WHSV (ore ⁻¹)					0,7			
Pressione (bar)					60			
Rapporto H2/Idrocarburi (molare)					34,8			
♦ PRESTAZIONI CATALITICHE								
TOS (h)	Conv. (%)	Composizione miscela uscita reattore (% peso)						
		CH4	C2H6	C3H8	n-C4H10	i-C4H10	Σ Par. >C4	Σ n-Par. >C1
17	100	4,3	10,0	39,1	19,7	13,1	13,8	74,1

Nella Tabella 10 (8 esempi, da Es. 19/A a Es. 19/H) sono riportati i risultati ottenuti con un catalizzatore a base di Pd su USY, preparato secondo la descrizione riportata nell'Esempio 6. La prova è stata condotta cambiando ripetutamente il tipo di alimentazione, come riportato nella stessa Tabella 10. Con ogni diversa alimentazione sono state effettuate 40÷50 ore di lavoro e prima di passare alla successiva alimentazione il catalizzatore è stato sempre rigenerato. La prova evidenzia con chiarezza che il catalizzatore è in grado di convertire efficacemente tutti gli idrocarburi provati e, allo stesso tempo, che il catalizzatore può essere ripetutamente rigenerato.



Tabella 10 - ESEMPI 19/A - 19/H								
◆ CATALIZZATORE								
Tipo e Rif. Prepar.		Pd/USY Tosoh HSZ 320 HOA; Cfr. Es. 6						
◆ CONDIZIONI OPERATIVE								
Temperatura di reazione (°C)					450			
WHSV (ore ⁻¹)					0,7			
Pressione (bar)					60			
TOS (h)					17			
◆ PRESTAZIONI CATALITICHE								
Tipo alim.	Conv. (%)	Composizione miscela uscita reattore (% peso)						
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	n-C ₄ H ₁₀	i-C ₄ H ₁₀	Σ Par. >C ₄	Σ n-Par. >C ₁
19/A	100	8,6	21,1	63,9	3,6	2,6	0,3	88,7
19/B	98,1	1,2	7,9	21,7	11,2	7,7	19,9	42,7
19/C	100	0,9	8,4	30,7	18,4	20,6	17,9	66,3
19/D	100	2,1	11,3	42,2	20,6	15,9	8,0	77,1
19/E	100	12,2	14,5	44,3	16,6	11,7	0,8	75,6
19/F	100	10,4	22,1	48,1	11,2	7,9	0,2	81,6
19/G	100	2,9	11,2	36,0	23,2	18,1	8,6	73,7
19/H	100	5,1	14,3	44,9	19,8	13,2	2,6	80,0
19/A: idrocarburo = 100% cumene, Rapp. H ₂ /Idrocarb.(molare)= 10,1								
19/B: idrocarburo = 100% indano, Rapp. H ₂ /Idrocarb.(molare)= 10,3								
19/C: idrocarburo = 100% indano, Rapp. H ₂ /Idrocarb.(molare)= 19,5								
19/D: idrocarburo = 100% indano, Rapp. H ₂ /Idrocarb.(molare)= 31,7								
19/E: idrocarburo = 100% 1,2,4-trimetilcicloesano, Rapp. H ₂ /Idrocarb. (molare)= 38,3								
19/F: idrocarburo = miscela etilbenzene + isomeri xilene, Rapp. H ₂ /Idrocarb. (molare)= 35,0								
19/G: idrocarburo = miscela isomeri tetrametilbenzene, Rapp. H ₂ /Idrocarb. (molare)= 34,8								
19/H: idrocarburo = 85% peso di 1,2,4-trimetilbenzene + 15% peso di naftalene, Rapp. H ₂ /Idrocarb. (molare)= 36,0								

Nella Tabella 11 (5 esempi, da Es. 20/A a Es. 20/E) sono riportati i risultati ottenuti con un catalizzatore a base di Zn e Mo su zeolite USY, preparato secondo la descrizione riportata nell'Esempio 9. La prova è stata

13

condotta con idrocarburi di tipo diverso in alimentazione, come riportato nella stessa Tabella 11. Con ogni idrocarburo sono state effettuate 20÷30 ore di lavoro e prima di passare alla successiva alimentazione il catalizzatore è stato sempre rigenerato. La prova evidenzia che il catalizzatore è in grado di convertire validamente tutti gli idrocarburi alimentati ed è rigenerabile.

Tabella 11 - ESEMPI 20/A - 20/E								
◆ CATALIZZATORE								
Tipo e Rif. Prepar.		ZnMo/USY Zeolyst CBV500; Cfr. Es. 9						
◆ CONDIZIONI OPERATIVE								
Temperatura di reazione (°C)					420			
WHSV (ore ⁻¹)					0,8			
Pressione (bar)					60			
TOS (h)					11			
◆ PRESTAZIONI CATALITICHE								
Tipo alim.	Conv. (%)	Composizione miscela uscita reattore (% peso)						
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	n-C ₄ H ₁₀	i-C ₄ H ₁₀	Σ Par. >C ₄	Σ n-Par. >C ₁
20/A	100	6,4	15,5	57,9	10,9	7,7	1,6	84,9
20/B	100	10,3	17,1	55,7	9,6	6,5	0,7	82,9
20/C	100	6,4	12,0	42,1	19,2	13,2	7,0	77,7
20/D	100	10,4	18,7	53,0	10,1	6,9	0,9	82,4
20/E	100	3,4	11,5	44,9	20,5	15,5	4,0	79,3
20/A: idrocarburo = 100% decaidronaftalene (decalina), Rapp. H ₂ /Idrocarb. (molare)= 11,6								
20/B: idrocarburo = 100% n-decano, Rapp. H ₂ /Idrocarb. (molare)= 14,3								
20/C: idrocarburo = 100% dicitlopentadiene, Rapp. H ₂ /Idrocarb. (molare)= 33,5								
20/D: idrocarburo = 100% peso di 1,2,4-trimetilcicloesano, Rapp. H ₂ /Idrocarb. (molare)= 11,8								
20/E: idrocarburo = 13,5% decaidronaftalene (decalina) + 13,1% n-decano + 12,7% dicitlopentadiene + 13,4% 1,2,4-trimetilcicloesano + 13,1 % naftalene + 34,2% 1,2,4-trimetilbenzene, Rapp. H ₂ /Idrocarb. (molare)= 33,8								

Nella Tabella 12 (2 esempi, da Es. 21/A a Es. 21/B) sono riportati i risultati ottenuti con un'alimentazione costituita da due diverse miscele di idrocarburi a elevato peso molecolare (la composizione delle miscele è riportata nella stessa Tabella 12). In questo caso è stato impiegato un catalizzatore a base di Zn e Mo su zeolite La-USY (preparato secondo la descrizione riportata nell'Esempio 9). I risultati mostrano la conversione ottenuta con composti aromatici aventi più di un anello benzenico.

Tabella 12 - ESEMPI 21/A - 21/B								
◆ CATALIZZATORE								
Tipo e Rif. Prepar.		ZnMo/USY Zeolyst CBV500; Cfr. Es. 9						
◆ CONDIZIONI OPERATIVE								
Temperatura reaz. (°C)		450						
WHSV (ore ⁻¹)		0,9						
Pressione (bar)		60						
TOS (h)		per Es.21/A= 21 h; per Es.21/B= 80 h						
◆ PRESTAZIONI CATALITICHE								
Tipo alim.	Conv. (%)	Composizione miscela uscita reattore (% peso)						
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	n-C ₄ H ₁₀	i-C ₄ H ₁₀	Σ Par. >C ₄	Σ n-Par. >C ₁
21/A	100	9,0	17,7	47,0	15,1	9,8	1,4	80,7
23/B	100	5,3	15,7	46,3	18,0	12,3	2,3	81,5
21/A: idrocarburo = 50% peso di dimetil-naftaleni + 50% peso di trimetil-naftaleni, Rapp. H ₂ /Idrocarb. (molare)= 39,4								
21/B: idrocarburo = 84,5% peso di 1,2,4-trimetilbenzene + 4,4% peso di dimetil-naftaleni + 4,4% peso di trimetil-naftaleni + 1,8% peso di antracene + 1,7% diidro-antracene + 2,5% peso di diidro-fenantrene + 0,7% metil-antracene, Rapp. H ₂ /Idrocarb, (molare)= 30,1								

B

Nella Tabella 13 (Esempio 22) sono riportati i risultati ottenuti in una prova di maggior durata con catalizzatore a base di Zn e Mo su zeolite USY, preparato secondo la descrizione riportata nell'Esempio 7. Durante la prova la composizione dell'alimentazione è stata cambiata più volte, ma il catalizzatore non è mai stato rigenerato. L'interruzione della prova è avvenuta dopo 1200 ore di lavoro. Come indicato nella stessa Tabella 13, per lunghi periodi di marcia l'alimentazione conteneva composti solforati a concentrazioni di 5000÷6500 ppm e la prestazione catalitica è sempre stata ottimale ai fini dell'invenzione proposta.

Nella Tabella 14 (Esempio 23) sono riportati i risultati ottenuti con un catalizzatore a base di Zn e Mo su zeolite USY, preparato secondo la descrizione riportata nell'Esempio 7. La prova è stata condotta con una miscela di idrocarburi contenente etilbenzene, xileni, stirene, metil-stireni, cumene, trimetilbenzeni, metil-etilbenzeni, indano, diciticlopentadiene, naftaleni e metil-naftaleni, secondo la composizione riportata nella stessa Tabella 14. La prova evidenzia con chiarezza che il catalizzatore è in grado di convertire efficacemente a paraffine di basso peso molecolare l'intera miscela di idrocarburi alimentata.

Tabella 13 - ESEMPIO 22

♦ **CATALIZZATORE**

Tipo e Rif. Prepar. ZnMo/La-USY Zeolyst CBV500; Cfr. Es. 7

♦ **CONDIZIONI OPERATIVE**

Temperatura di reazione (°C)	450
WHSV (ore ⁻¹)	0,8
Pressione (bar)	60
Rapporto H ₂ /Idrocarburi (molare)	31,9

♦ **PRESTAZIONI CATALITICHE**

Idrocarburi alimentazione =
100% 1,2,4-Trimetilbenzene

TOS (h)	Conv. (%)	Composizione miscela uscita reattore (% peso)						
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	n-C ₄ H ₁₀	i-C ₄ H ₁₀	Σ Par. >C ₄	Σ n-Par. >C ₁
17	100	8,7	17,4	46,7	15,7	10,3	1,2	80,6
275	100	6,5	16,7	47,2	16,6	11,0	1,6	81,0
479	100	6,3	15,4	45,9	17,7	11,9	2,0	80,2

Idrocarburi alimentazione =
99,4% 1,2,4-Trimetilbenzene +
5000 ppm tio-ottanolo +
1500 ppm dibenzotiofene

TOS (h)	Conv. (%)	Composizione miscela uscita reattore (% peso)						
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	n-C ₄ H ₁₀	i-C ₄ H ₁₀	Σ Par. >C ₄	Σ n-Par. >C ₁
526	100	6,9	21,1	55,9	9,2	6,2	0,5	86,5
581	100	7,2	22,9	56,4	7,8	5,3	0,4	87,2
623	100	7,7	22,6	57,0	7,3	5,0	0,4	87,1

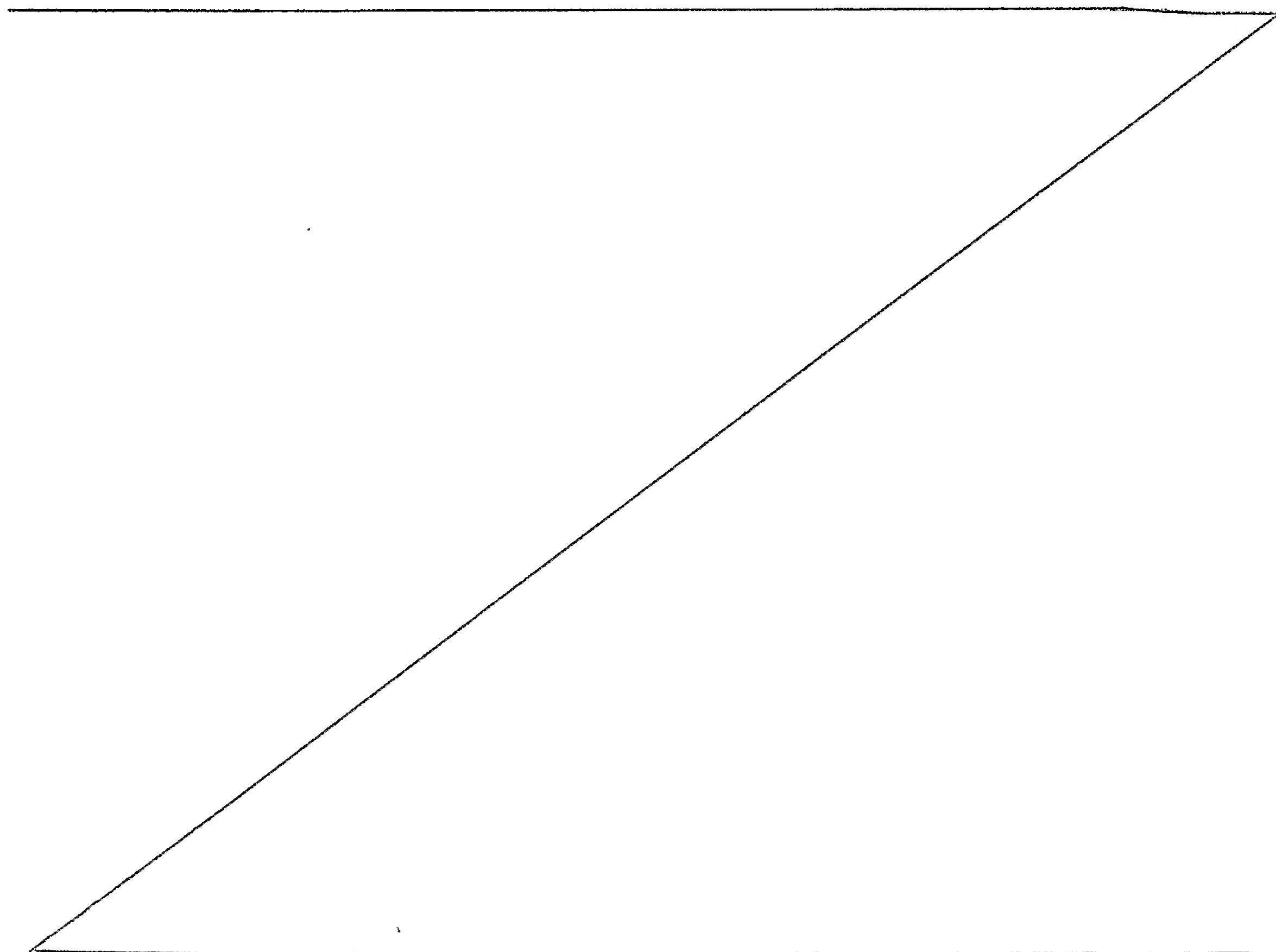
Idrocarburi alimentazione =
69,5% 1,2,4-Trimetilbenzene +
30% Naftalene +
5000 ppm dibenzotiofene

TOS (h)	Conv. (%)	Composizione miscela uscita reattore (% peso)						
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	n-C ₄ H ₁₀	i-C ₄ H ₁₀	Σ Par. >C ₄	Σ n-Par. >C ₁
625	100	7,8	22,7	56,8	7,3	5,0	0,3	87,0
819	100	6,3	20,7	57,2	8,8	6,1	0,6	87,1
999	100	5,7	19,2	57,3	9,8	6,7	0,8	86,6
1183	100	6,1	16,5	57,1	11,3	7,8	0,9	85,4



13

Tabella 14 - ESEMPIO 23								
♦ CATALIZZATORE								
Tipo e Rif. Prepar.			ZnMo/La-USY Zeolyst CBV500; Cfr. Es. 7					
♦ CONDIZIONI OPERATIVE								
Temperatura di reazione (°C)					420			
WHSV (ore ⁻¹)					0,8			
Pressione (bar)					60			
Rapporto H2/Idrocarburi (molare)					19,9			
♦ PRESTAZIONI CATALITICHE								
TOS (h)	Conv. (%)	Composizione miscela uscita reattore (% peso)						
		CH4	C2H6	C3H8	n-C4H10	i-C4H10	Σ Par. >C4	Σ n-Par. >C1
11	100	3,7	16,6	47,5	16,8	11,7	3,2	82,5
Idrocarburi alimentazione = 5% etilbenzene + 10% miscela di xileni + 20% stirene + 10% miscela di metil-stireni + 3% cumene + 12% miscela di trimetilbenzeni e metil- - etilbenzeni + 10% indano + 25% dicitlopentadiene + 5% miscela di naftaleni e metil-naftaleni								



RIVENDICAZIONI

1) Un processo per la produzione di alcani lineari contenenti meno di 6 atomi di carbonio che comprende porre a contatto una miscela comprendente uno o più idrocarburi contenenti almeno 6 atomi di carbonio con una composizione catalitica comprendente :

a) almeno un elemento Me scelto tra Zn, Mo, Cu, Ga, In, W, Ta, Zr, Ti, i metalli del gruppo VIII Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt,

b) una zeolite scelta tra zeolite Y e zeolite Y modificata per parziale o totale sostituzione del Si con Ti o Ge e/o parziale o totale sostituzione dell'alluminio con Fe, Ga o B,

escluso il caso in cui la composizione catalitica comprenda almeno un lantanide, almeno un metallo appartenente al gruppo VIII e una zeolite scelta tra zeolite Y e zeolite Y modificata per parziale o totale sostituzione del Si con Ti o Ge e/o parziale o totale sostituzione dell'alluminio con Fe, Ga o B, quando la miscela che viene trattata è una miscela contenente composti aromatici.

2) Processo in accordo con la rivendicazione 1 in cui la miscela comprende uno o più idrocarburi contenenti almeno 6 atomi di carbonio scelti tra aromatici, alcani a catena aperta, alcani a struttura ciclica, alcheni con una o più

insaturazioni a catena aperta e alcheni con una o più insaturazioni a struttura ciclica.

3) Processo in accordo con la rivendicazione 2 in cui la miscela contiene uno o più idrocarburi scelti tra alcani a catena aperta, alcani a struttura ciclica, alcheni con una o più insaturazioni a catena aperta e alcheni con una o più insaturazioni a struttura ciclica.

4) Processo in accordo con la rivendicazione 2 in cui la miscela contiene aromatici e viene posta a contatto con una composizione catalitica comprendente:

(a) almeno un elemento Me scelto tra Zn, Mo, Cu, Ga, In, W, Ta, Zr, Ti, i metalli appartenenti al gruppo VIII,

(b) una zeolite scelta tra zeolite Y e zeolite Y modificata per parziale o totale sostituzione del Si con Ti o Ge e/o parziale o totale sostituzione dell'alluminio con Fe, Ga o B,

escluso il caso in cui la composizione catalitica comprenda almeno un lantanide, almeno un metallo appartenente al gruppo VIII e una zeolite scelta tra zeolite Y e zeolite Y modificata per parziale o totale sostituzione del Si con Ti o Ge e/o parziale o totale sostituzione dell'alluminio con Fe, Ga o B.

5) Processo in accordo con la rivendicazione 4 in cui le miscele contenenti aromatici vengono poste a contatto con composizioni catalitiche consistenti essenzialmente di:

113

a) almeno un elemento Me scelto tra Zn, Mo, Cu, Ga, In, W, Ta, Zr, Ti, metalli del gruppo VIII,

b) una zeolite scelta tra zeolite Y e zeolite modificata per parziale o totale sostituzione del Si con Ti o Ge e/o parziale o totale sostituzione dell'alluminio con Fe, Ga o B.



6) Processo in accordo con la rivendicazione 1 in cui la composizione catalitica comprende:

a) almeno un elemento Me scelto tra Zn, Mo, Cu, Ga, In, W, Ta, Zr, Ti, metalli del gruppo VIII Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt,

b) una zeolite scelta tra zeolite Y e zeolite Y modificata per parziale o totale sostituzione del Si con Ti o Ge e/o parziale o totale sostituzione dell'alluminio con Fe, Ga o B,

c) uno o più lantanidi

escluso il caso in cui la composizione catalitica comprenda almeno un lantanide, almeno un metallo appartenente al gruppo VIII e una zeolite scelta tra zeolite Y e zeolite Y modificata per parziale o totale sostituzione del Si con Ti o Ge e/o parziale o totale sostituzione dell'alluminio con Fe, Ga o B, quando la miscela che viene trattata è una miscela contenente composti aromatici.

7) Processo in accordo con la rivendicazione 6 in cui

13

miscele contenenti aromatici vengono poste a contatto con composizioni catalitiche contenenti:

a) almeno un elemento scelto tra Mo, Cu, Ga, In, W, Ta, Zr e Ti,

b) una zeolite scelta tra zeolite Y e zeolite Y modificata per parziale o totale sostituzione del Si con Ti o Ge e/o parziale o totale sostituzione dell'alluminio con Fe, Ga o B,

c) uno o più lantanidi

escluso il caso in cui la composizione catalitica comprenda almeno un lantanide, almeno un metallo appartenente al gruppo VIII e una zeolite scelta tra zeolite Y e zeolite Y modificata per parziale o totale sostituzione del Si con Ti o Ge e/o parziale o totale sostituzione dell'alluminio con Fe, Ga o B.

8) Processo in accordo con la rivendicazione 7 in cui la composizione catalitica consiste essenzialmente di:

a) almeno un elemento Me scelto tra Zn, Mo, Cu, Ga, In, W, Ta, Zr, Ti,

b) una zeolite scelta tra zeolite Y e zeolite Y modificata per parziale o totale sostituzione del Si con Ti o Ge e/o parziale o totale sostituzione dell'alluminio con Fe, Ga o B.

c) uno o più lantanidi.

- B
- 9) Processo in accordo con la rivendicazione 1 in cui la zeolite è zeolite Y.
- 10) Processo in accordo con la rivendicazione 1 in cui la zeolite è parzialmente in forma acida.
- 11) Processo in accordo con la rivendicazione 9 in cui il rapporto molare $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nella zeolite è compreso tra 3 e 400.
- 12) Processo in accordo con la rivendicazione 11 in cui il rapporto molare tra ossido di silicio e ossido di alluminio è preferibilmente compreso tra 5 e 50.
- 13) Processo in accordo con la rivendicazione 1 in cui Me è scelto tra Pt, Pd, Ti, Zn, Mo, Cu, Ni, Zn/Mo, Cu/Zn, Pd/Ti e Ni/Mo.
- 14) Processo in accordo con la rivendicazione 13 in cui le composizioni catalitiche contengono zeolite Y e Pd, zeolite Y e Pt, zeolite Y e Ni, zeolite Y e Zn, zeolite Y e Mo, zeolite Y e Zn assieme a Mo, zeolite Y e Zn assieme a Cu, zeolite Y e Pd assieme a Ti, zeolite Y e Mo assieme a Ni.
- 15) Processo in accordo con la rivendicazione 6 in cui le composizioni catalitiche contengono zeolite Y e La assieme a Zn e Mo, zeolite Y e La assieme a Zn e Cu.
- 16) Processo in accordo con la rivendicazione 1 in cui l'elemento Me è presente nella composizione catalitica in
-

forma di ossido, di ione, di metallo o una miscela di queste forme.

17) Processo in accordo con la rivendicazione 1 in cui Zn, Mo, Cu, Ga, In, W, Ta, Zr o Ti sono in quantità che varia tra 0,1 e 50 % in peso rispetto al peso totale della composizione catalitica.

18) Processo in accordo con la rivendicazione 17 in cui la quantità dell'elemento Me varia 0,5 e 30 % in peso.

19) Processo in accordo con la rivendicazione 1 in cui il metallo appartenente al gruppo VIII è in quantità che varia tra 0,001 e 10 % in peso.

20) Processo in accordo con la rivendicazione 19 in cui il metallo del gruppo VIII è in quantità che varia tra 0,1 e 5 % in peso rispetto al peso totale della composizione catalitica.

21) Processo in accordo con la rivendicazione 6 in cui il lantanide è lantanio.

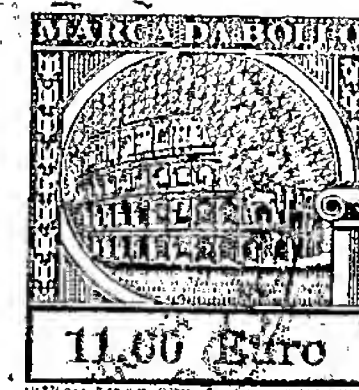
22) Processo in accordo con la rivendicazione 6 in cui il lantanide è in forma di ossido, di ione o è una miscela di queste forme.

23) Processo in accordo con la rivendicazione 6 in cui il lantanide è in quantità, espressa come elemento, che varia tra 0,5 e 20 % in peso rispetto al peso totale della composizione catalitica.

JPB

24) Processo in accordo con la rivendicazione 23 in cui il lantanide è in quantità compresa tra 1 e 15 % in peso, rispetto al peso totale della composizione catalitica.

25) Processo in accordo con una o più delle precedenti rivendicazioni 1 in cui la composizione catalitica della presente invenzione contiene un legante.



26) Processo in accordo con la rivendicazione 25 in cui il legante è scelto tra silice, allumina, clay.

27) Processo in accordo con la rivendicazione 3 in cui le miscele contenenti alcani e/o alcheni sono frazioni di olio minerale, o derivano dall'idrogenazione di frazioni di olio minerale o dall'idrogenazione di frazioni da impianti di conversione.

28) Processo in accordo con la rivendicazione 2 in cui le miscele contenti aromatici sono frazioni provenienti da impianti di conversione termica o catalitica, o frazioni di olio minerale.

29) Processo in accordo con la rivendicazione 28 in cui dette frazioni sono benzine da pirolisi, frazioni provenienti dalle benzine di pirolisi o frazioni residue provenienti da impianti di produzione di aromatici e reforming.

30) Processo in accordo con la rivendicazione 2 in cui gli aromatici sono toluene, etilbenzene, xileni, benzene, aromatici C9, derivati del naftalene e loro miscele.

31) Processo in accordo con la rivendicazione 29 in cui dette frazioni sono miscelate con frazioni pesanti provenienti da fuel oil da steam cracking (FOK) o Light Cycle Oil (LCO) da cracking catalitico a letto fluido.

32) Processo in accordo con la rivendicazione 28 in cui le miscele sono frazioni pesanti provenienti da fuel oil da steam cracking (FOK) o Light Cycle Oil (LCO) da cracking catalitico a letto fluido, preventivamente trattate in modo da allontanare gli asfalteni.

33) Processo in accordo con la rivendicazione 1 in cui la frazione risultante di n-alcani è prevalentemente formata da etano, propano, n-butano e n-pentano.

34) Processo in accordo con la rivendicazione 33 in cui la frazione di n-alcani contenuti da 2 a 5 atomi di carbonio è compresa tra il 50 e il 90 % in peso del prodotto risultante.

35) Processo in accordo con la rivendicazione 1 condotto in presenza di idrogeno ad una pressione da 5 a 200 bar, ad una temperatura compresa tra 200° e 700° C.

36) Processo in accordo con la rivendicazione 35 condotto in presenza di idrogeno ad una pressione da 25 a 100 bar, ad una temperatura compresa tra 300° e 600°C.

37) Processo in accordo con la rivendicazione 35 condotto ad un rapporto in peso H_2 /carica compreso tra 0.1 e 1.4.

38) Processo in accordo con la rivendicazione 37 condotto ad un rapporto in peso H_2 /carica compreso tra 0.1 e 0.7.

39) Processo in accordo con la rivendicazione 35 in cui viene utilizzata una paraffina come diluente.

40) Composizioni catalitiche comprendenti:

(a) almeno un elemento Me scelto tra Zn, Mo, Cu, Ga, In, W, Ta, Zr, Ti e i metalli del gruppo VIII Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt,

(b) una zeolite scelta tra zeolite Y e zeolite Y modificata per parziale o totale sostituzione del Si con Ti o Ge e/o parziale o totale sostituzione dell'alluminio con Fe, Ga o B,

escluse le composizioni catalitiche comprendenti almeno un lantanide, almeno un metallo appartenente al gruppo VIII e una zeolite scelta tra zeolite Y e zeolite Y modificata per parziale o totale sostituzione del Si con Ti o Ge e/o parziale o totale sostituzione dell'alluminio con Fe, Ga o B.

41) Composizioni catalitiche in accordo con la rivendicazione 40 contenenti additionally uno o più lantanidi.

42) Processo per preparare la composizione catalitica della rivendicazione 40 che comprende trattare la zeolite con un composto dell'elemento Me mediante scambio ionico o impregnazione, essiccare e calcinare.

43) Processo in accordo con la rivendicazione 41 che comprende trattare la zeolite con un composto di lantanide, trattare il prodotto così ottenuto con un composto di elemento Me, essiccare e calcinare.

44) Processo in accordo con la rivendicazione 43 in cui si inserisce il lantanide nella zeolite in forma acida mediante scambio ionico, eventualmente calcinando il prodotto così ottenuto, si deposita quindi l'elemento Me per scambio ionico, si essicca e si calcina il prodotto ottenuto.

45) Processo per la produzione di alcani lineari contenuti meno di 6 atomi di carbonio da miscele contenenti aromatici aventi una struttura con almeno 6 atomi di carbonio che utilizza una composizione catalitica consistente di :

a) almeno un elemento Me scelto tra Zn, Mo, Cu, Ga, In, W, Ta, Zr, Ti, in miscela con uno o più metalli del gruppo VIII,

b) una zeolite scelta tra zeolite Y e zeolite Y modificata per parziale o totale sostituzione del Si con Ti o Ge e/o parziale o totale sostituzione dell'alluminio con Fe, Ga o B.

c) uno o più lantanidi.

46) Composizione catalitica consistente di :

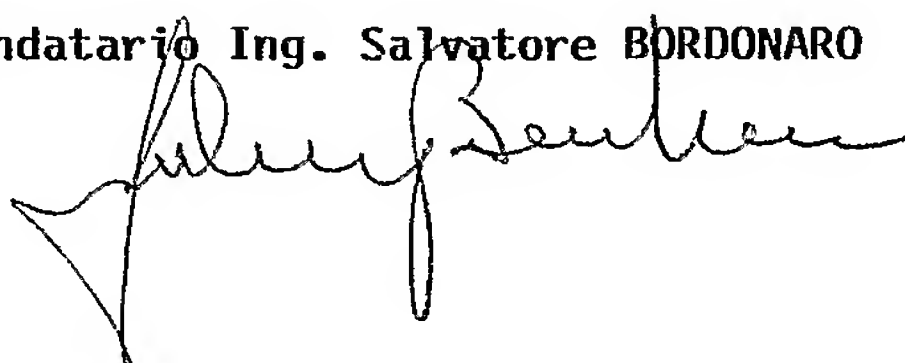
a) almeno un elemento Me scelto tra Zn, Mo, Cu, Ga, In, W, Ta, Zr, Ti, in miscela con uno o più metalli del

gruppo VIII,

b) una zeolite scelta tra zeolite Y e zeolite Y modificata per parziale o totale sostituzione del Si con Ti o Ge e/o parziale o totale sostituzione dell'alluminio con Fe, Ga o B.

c) uno o più lantanidi.

Il Mandatario Ing. Salvatore BORDONARO



23 FEB. 2004

2.2.

